



Fedders

KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH

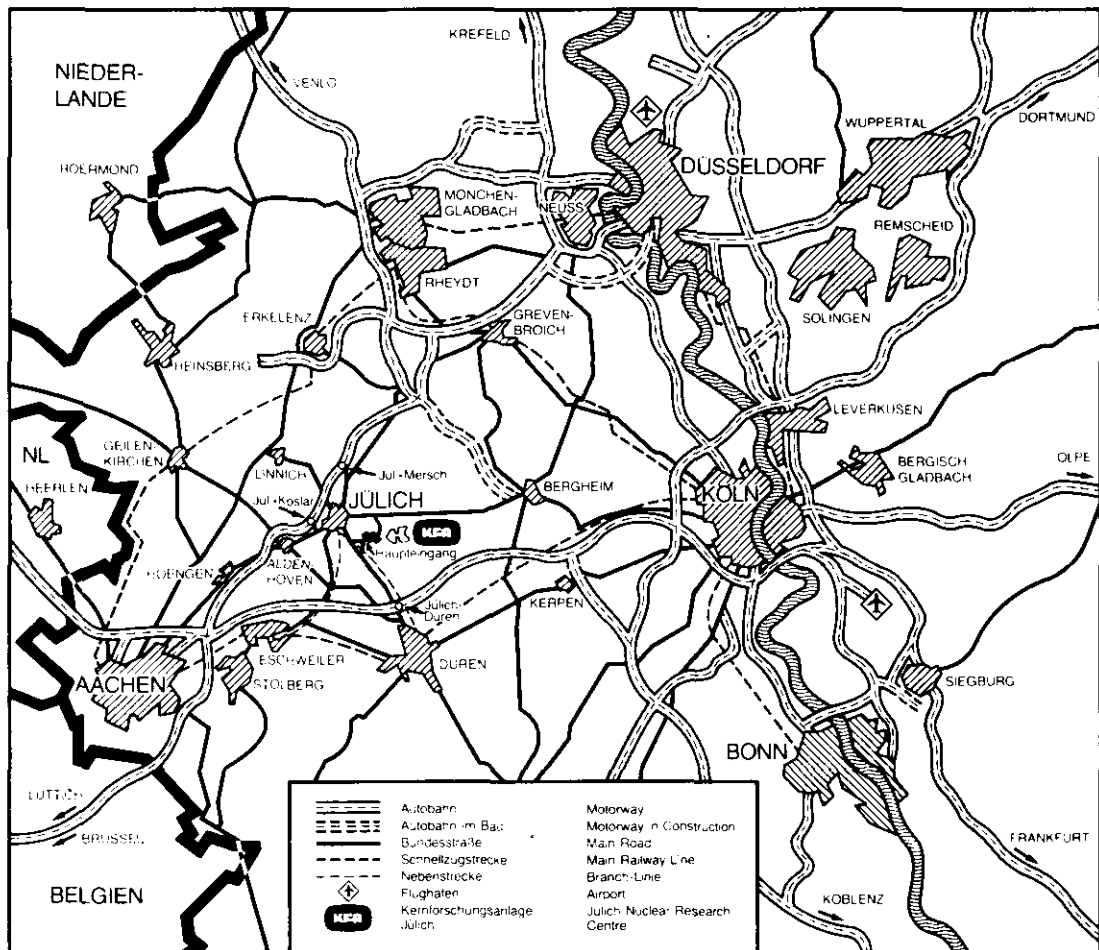
Institut für Reaktorbauelemente

**Wärmeübergang und Kinetik bei der
Methan-Reformierung mit
H₂O-CO₂-Gemischen in EVA I**

von

Heinrich Fedders
Ernst Riensche

Jül-Spez-419
Oktober 1987
ISSN 0343-7639



Als Manuskript gedruckt

Spezielle Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 419
Institut für Reaktorbauelemente Jüli-Spez-419

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
 Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
 Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

**Wärmeübergang und Kinetik bei der
Methan-Reformierung mit
H₂O-CO₂-Gemischen in EVA I**

von

Heinrich Fedders
Ernst Riensche

Heat Transfer and Kinetic of the
Methane Reforming Process with
H₂O-CO₂-Mixtures in EVA I

by

H. Fedders
E. Riensche

Abstract

The synthesis of alcohols requires a special synthesis gas, which cannot be produced by steam reforming of natural gas, as it was done in EVA I before. The required low H₂/CO ratios down to 1 in the synthesis gas could be adjust by addition of CO₂ to the feed mixture of natural gas and steam. About half of the CO₂ is converted to CO by the shift reaction. The experimental heat transfer and kinetic data are in good agreement with correlations used for the reforming process without CO₂ addition.

Wärmeübergang und Kinetik bei der
Methan-Reformierung mit
 $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gemischen in EVA I

von

H. Fedders
E. Riensche

Kurzfassung

Die Synthese von Alkoholen erfordert ein Synthesegas, das mit der bisher in EVA I durchgeführten Dampfreformierung von Erdgas nicht bereitgestellt werden kann. Die geforderten niedrigen H_2/CO -Verhältnisse bis herab zu 1 im Synthesegas konnten hingegen durch Zusp eisung von CO_2 zum Erdgas- H_2O -Gemisch eingestellt werden. Etwa die Hälfte des zugespeisten CO_2 wird dabei über die Shift-Reaktion in CO umgewandelt. Der Reformierungsprozeß in Anwesenheit von CO_2 läßt sich hinsichtlich Wärmeübergang und Kinetik mit den bisher verwendeten Beziehungen gut beschreiben.

INHALTSVERZEICHNIS

	<u>Seite</u>
1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Versuchsanordnung und Instrumentierung	7
3. Versuchsdurchführung	7
4. Versuchsergebnisse	15
4.1 Eckdaten, Vergleich von Messung und Gleichgewichtsrechnung	15
4.2 Wärmeübergangs- und Kinetik-Beziehungen bei CO ₂ -Zugabe	25
4.3 Rußbetrachtungen	30
4.4 Wärmeübergangs- und Kinetik-Beziehungen bei niedrigem Prozeßgasdruck	36
5. Literatur	38

1. Einleitung und Problemstellung

An ein Synthesegas für die Synthese von Methanol und höheren Alkoholen werden besondere Anforderungen gestellt. Betrachtet wird dabei die Pilotanlage ENERGOL (Abb. 1).

Insbesondere ist es notwendig, eine bezüglich der Alkoholbildung stöchiometrische oder nahstöchiometrische Gaszusammensetzung, das bedeutet niedriges H_2/CO -Verhältnis, einzustellen. Wie die Abb. 2a und b zeigen, kann beispielsweise Äthanol aus Synthesegas mit dem H_2/CO -Verhältnis von 2 hergestellt werden, allerdings unter gleichzeitiger Bildung von ebensoviel Wasser. Wird ein größerer Aufwand bei der Synthesegasdarstellung getrieben, beispielsweise dadurch, daß das H_2/CO -Verhältnis auf den Wert 1 reduziert wird, so kann Äthanol unter gleichzeitiger Bildung von CO_2 synthetisiert werden. Der Aufwand für die Abtrennung von H_2O entfällt, CO_2 entweicht gasförmig. Die Probleme bei der Darstellung von höheren Alkoholen sind analog zu betrachten. Die schematische Darstellung in Abb. 3 zeigt, welche Größenordnungen im H_2/CO -Verhältnis bei verschiedenen Synthesegas liefernden Reaktionen erreicht werden. Die dabei betrachteten Kombinationen der Ausgangsstoffe sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Verschiedene Möglichkeiten zur Variation des H_2/CO -Verhältnisses im Synthesegas werden in /1/ diskutiert. Die dort durchgeführten Gleichgewichtsrechnungen ließen erwarten, daß die Zugabe von CO_2 zum Feedgas der EVA I eine sehr wirkungsvolle Methode ist, um die Synthesegaszusammensetzung entsprechend den Bedürfnissen der Alkoholsynthese einzustellen.

Beim EVA I-Versuch im März 1985 sowie bei weiteren Betriebsperioden im Juli 1986 und März 1987 wurde die Methode der CO_2 -Zuspeisung erprobt. Die grundlegende Fragestellung war hierbei, ob bei hoher CO_2 -Zugabe zum Erdgas/ H_2O -Feedgas die Annäherung an das Gleichgewicht ähnlich gut ist wie bei der bisher in EVA I durchgeführten Reformierung mit H_2O .

Dies beinhaltet die Frage nach der Zulässigkeit der Erweiterung des Gültigkeitsbereiches der an EVA I aufgestellten Beziehungen für Wärmeübergang und Kinetik auf den allgemeineren Fall der Erdgas-Reformierung mit H_2O/CO_2 -Gemischen.

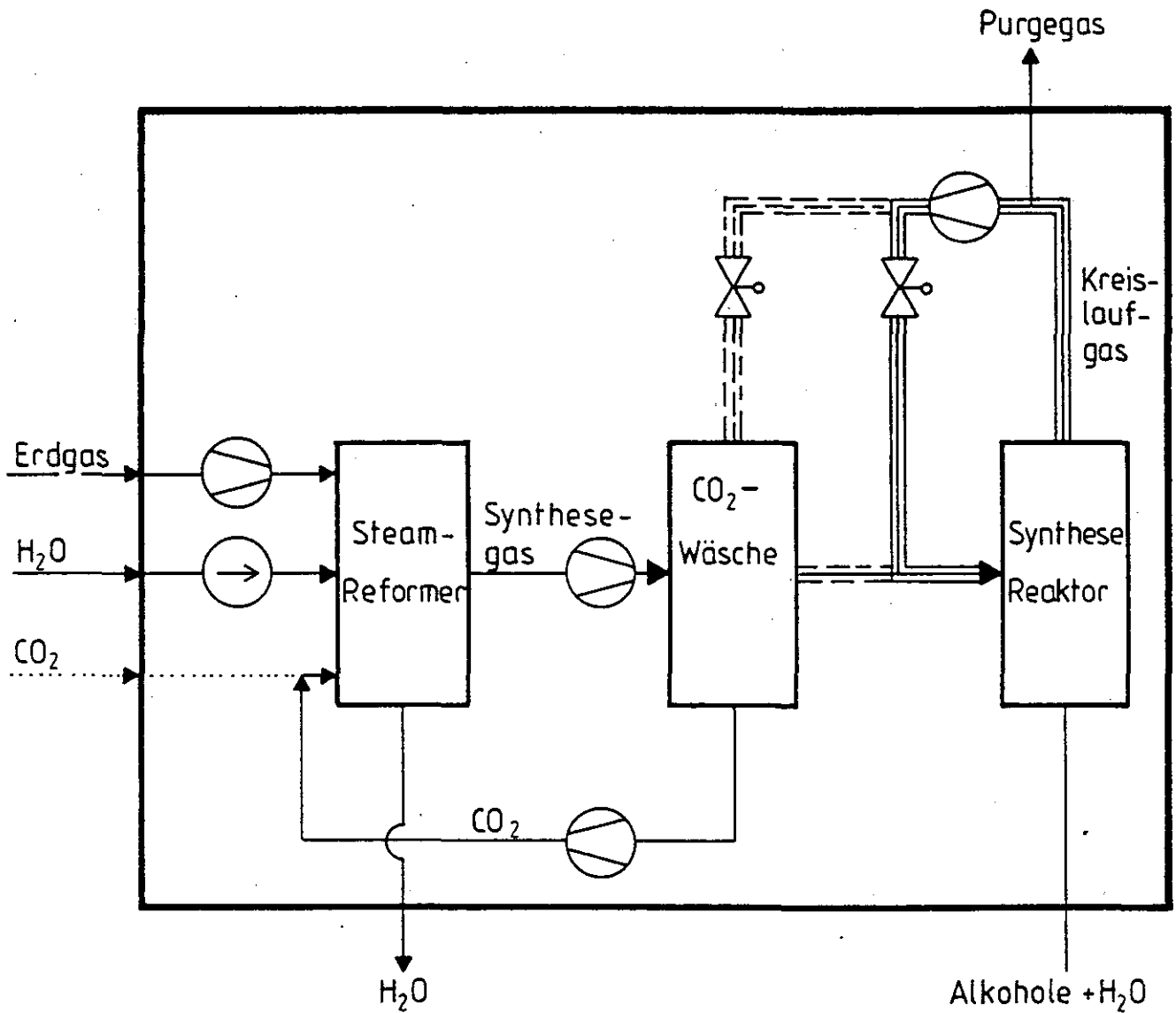


Abb.1: Fließbild der Pilotanlage zur Darstellung von Alkoholen

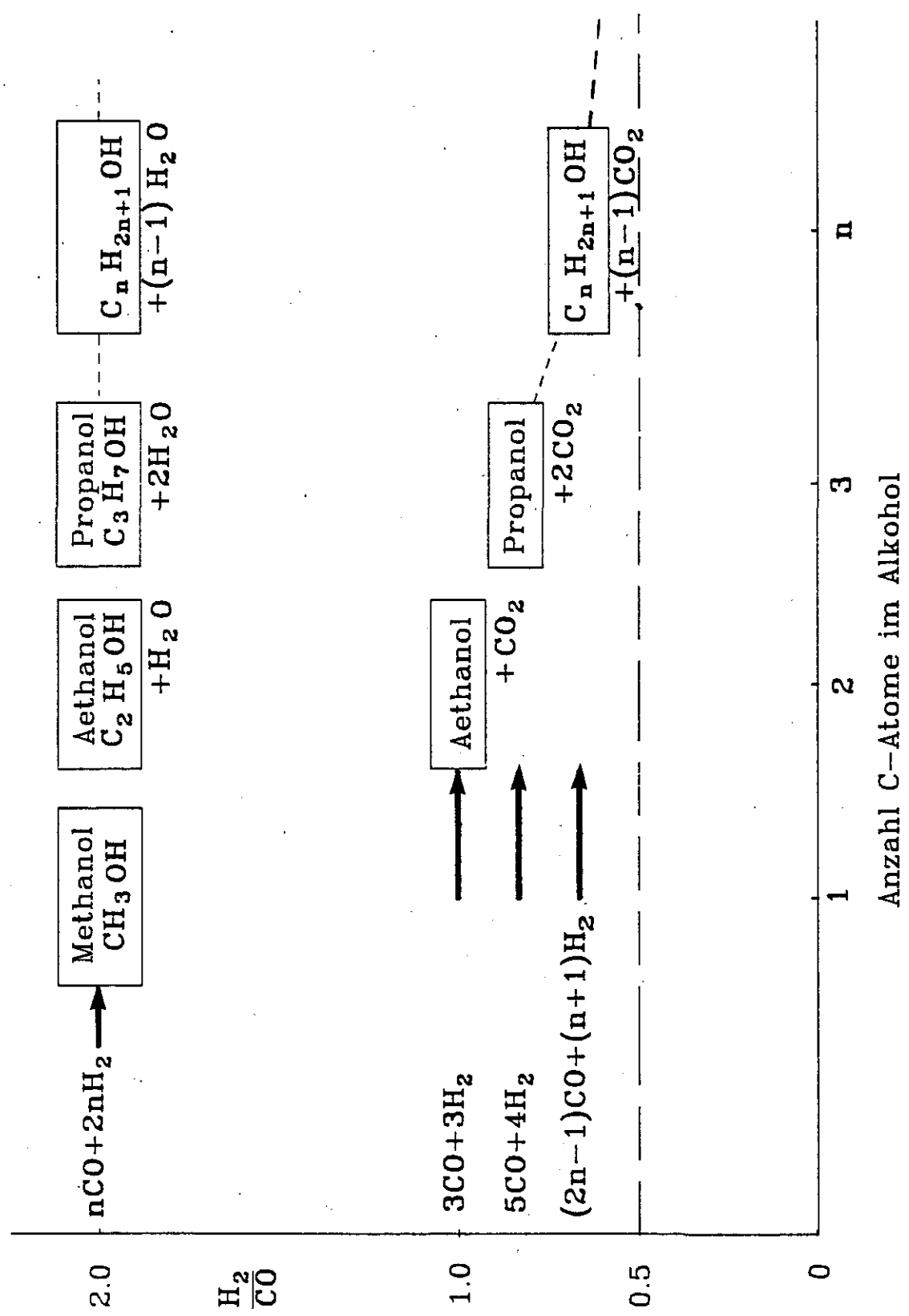


Abb. 2a: Stoechiometrie der Alkoholbildung aus H_2 -CO-Gemischen

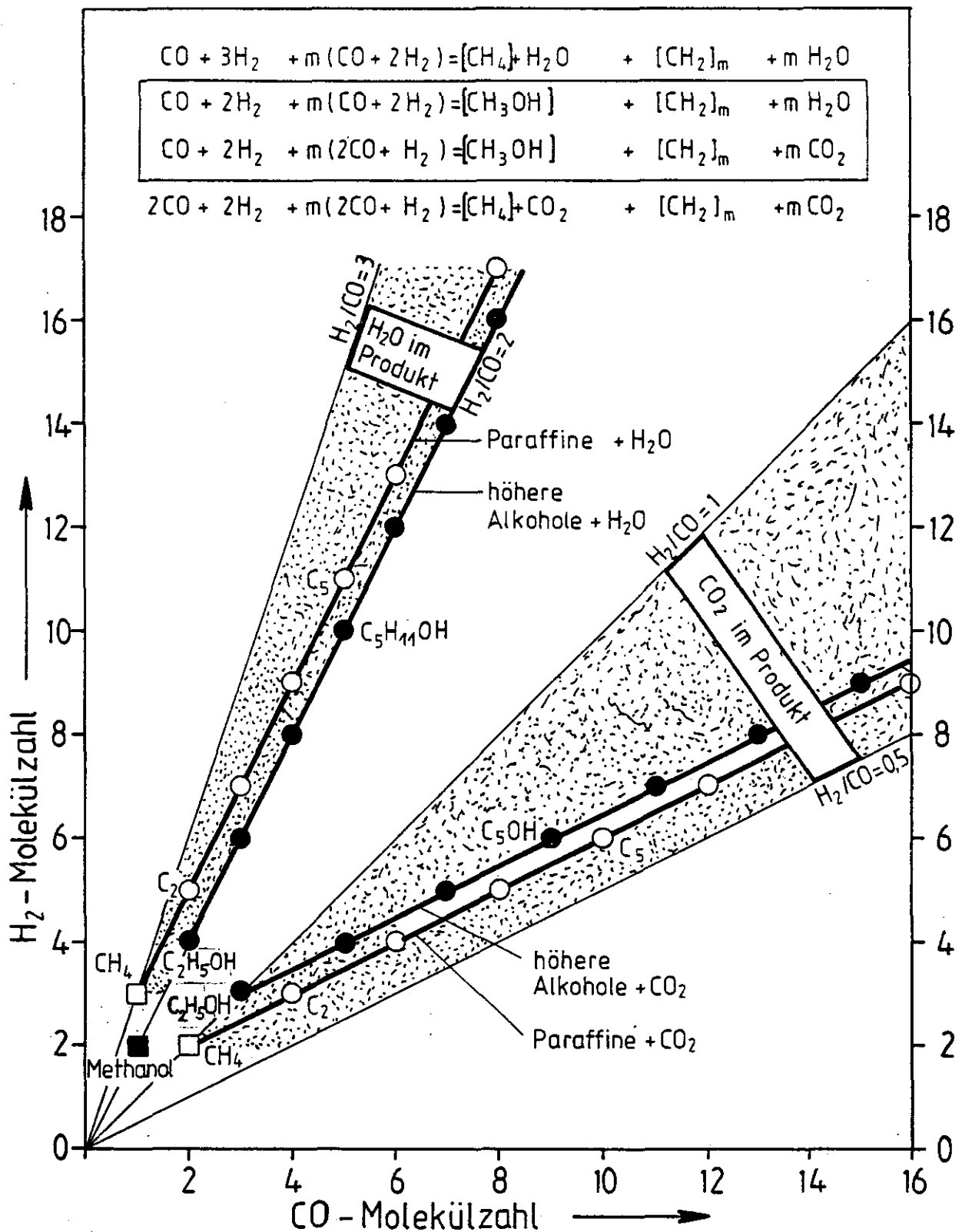


Abb.2b: Stöchiometrie der Alkohol- und
 Paraffinbildung aus CO und H₂
 (in Abwesenheit von CO₂)

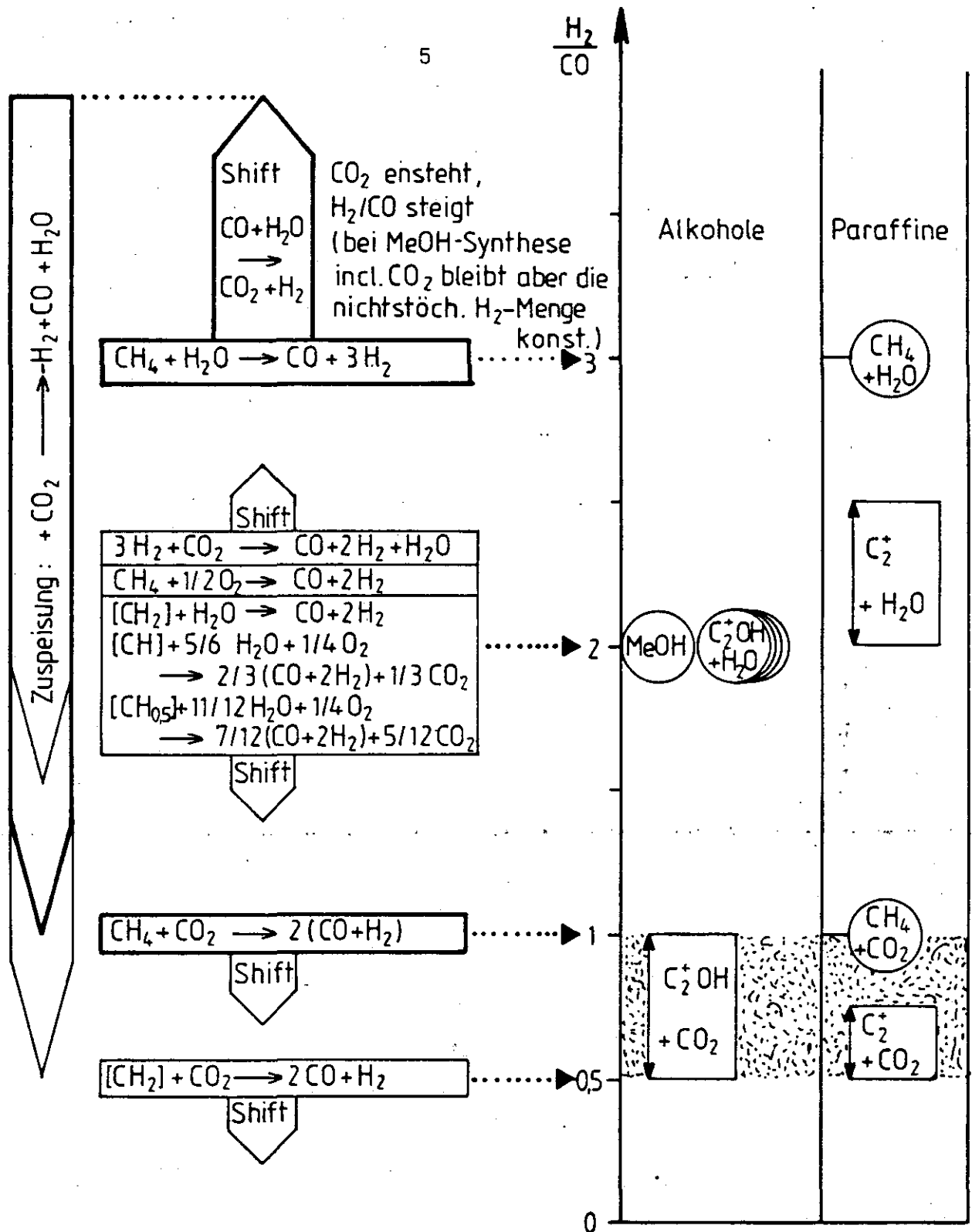


Abb. 3: Prinzipielle Unterschiede im stöchiometrischen H_2/CO -Verhältnis bei den Synthesegas liefernden bzw. verbrauchenden Reaktionsklassen. H_2/CO -Drift infolge Shiftreaktion (schematisch)

	<div style="text-align: center;"> \leftarrow H/C </div>					
	4	3	2	1	0	
	CH ₄ Erdgas	(CH ₃) ₂ LPG	[CH ₂] _n Naphtha	[CH] _n Öl	[CH _{0,5}] _n Kohle	
H ₂ O	●		○			
O ₂	○					
CO ₂	○		○			

● in EVA I untersucht

Tabelle 1: Betrachtete Kombinationen
der Ausgangsstoffe

2. Versuchsanordnung und Instrumentierung

Das für das Experiment erforderliche CO_2 wurde mit Tankwagen herbeigeschafft und in 2 Behältern zwischengelagert (Abb. 4). Aus diesen Behältern wurde das CO_2 in Mengenströmen bis $187 \text{ Nm}^3/\text{h}$ dem Reformer zugeführt.

Beim Versuch im März 1985 wurde das gleiche Spaltrohr mit $D_i = 100 \text{ mm}$ verwendet wie bei den vorangegangenen Versuchen /2/. Die innere Rückführung bestand aus einer 3-gängigen Wendel. Daran schließt sich ein Rekuperator an.

Das Spaltrohr war mit Raschigringen gefüllt (BASF G1-25). Diese waren ebenfalls bei den vorangegangenen Versuchen eingesetzt worden. Der Lückengrad wurde zu 0,58 ermittelt.

Abb. 5 ist zu entnehmen, an welchen Positionen Meßfühler installiert waren. Einige für die Auswertung benötigte, jedoch nicht gemessene Werte, wurden durch Inter- oder Extrapolation bzw. durch Abschätzung ermittelt.

3. Versuchsdurchführung

Das Anfahren erfolgte gemäß Anfahrvorschrift. Der Katalysator wurde vor der Erdgaszufuhr mit Wasserstoff reduziert.

Der weitere Versuchsablauf geht aus den Tabellen 2 - 6 hervor. Nach dem ersten Meßpunkt wurde nochmals mit Wasserstoff reduziert. Eine Steigerung des CH_4 -Umsatzes konnte dadurch nicht erzielt werden. Somit ist davon auszugehen, daß von Anfang an eine optimale Aktivierung des Katalysators vorlag. Die hinsichtlich Rußbildung kritischen Meßpunkte ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$) wurden am Ende des Versuchs durchgeführt. Der Referenzpunkt wurde mehrmals aufgenommen. Eine "Anlagen-Drift" wurde dabei nicht beobachtet.

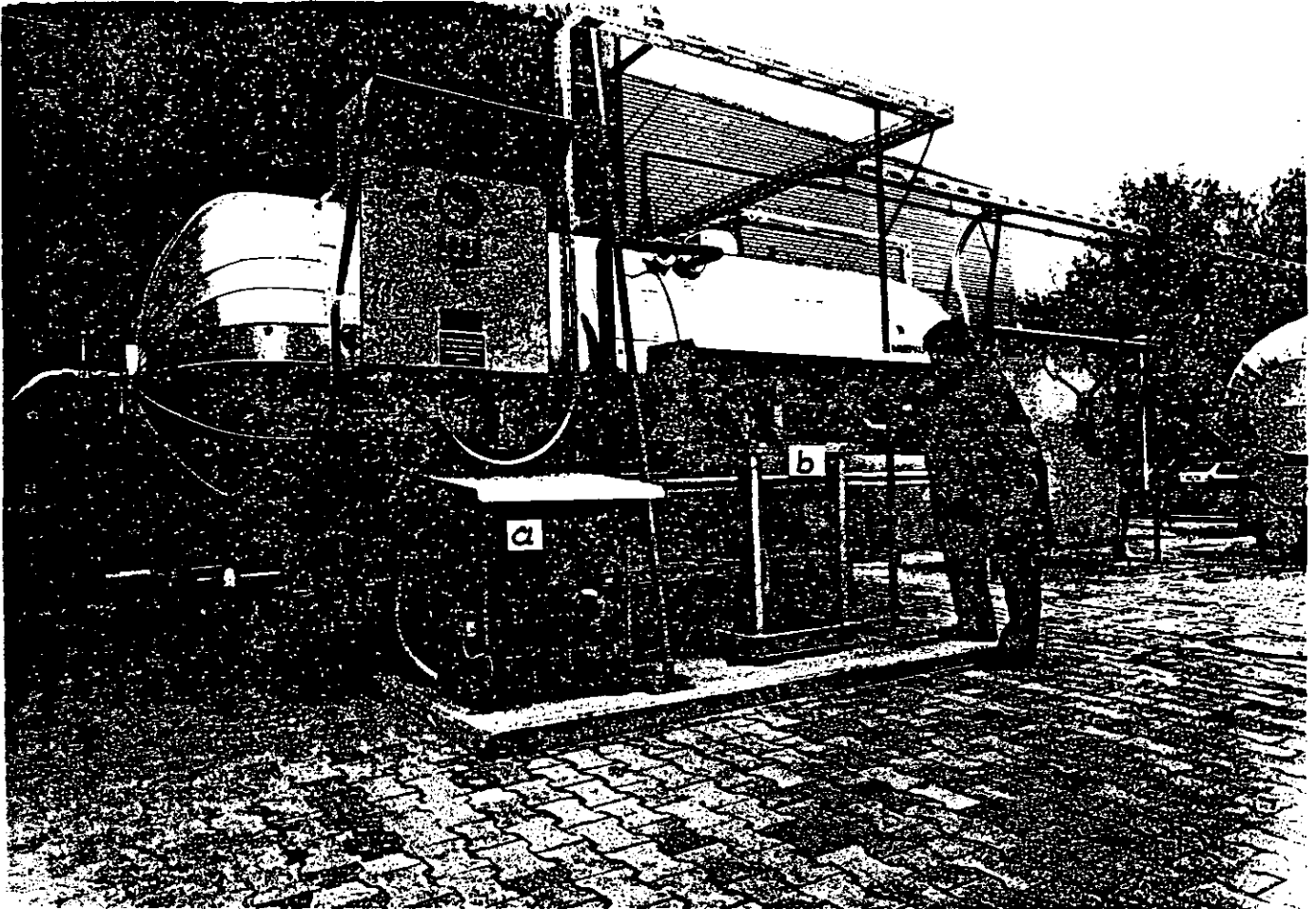


Bild 4 Speicherbehälter für CO₂

Volumen: ca. 6 m³

Inhalt: ca. 5 m³ (ca. 10 000 kg) flüssiges CO₂

Druck p: 63,4 bar

Temperatur: 25 °C

(a) Kältemaschine: Zur Kühlung, wenn $p > 70$ bar

(b) Balkenwaage: Zur Füllstandskontrolle

EVAI - Versuch März 1985 mit 3-gängig
gewendelter IR (hier vereinfacht als
gerade IR dargestellt)

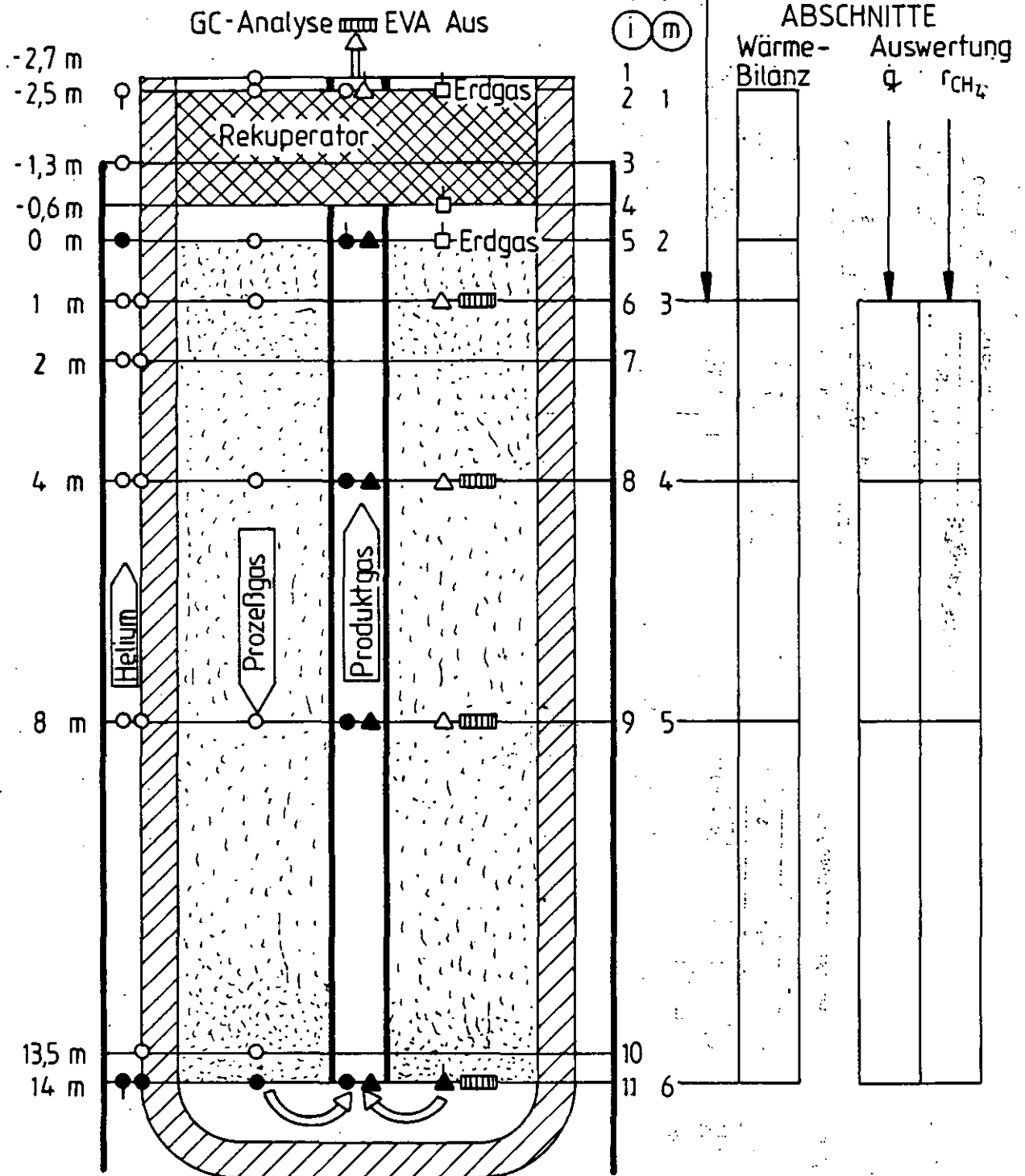


Abb.5: Instrumentierungsebenen und Berechnungsabschnitte

Tabellen 2-6: EVA I - Versuchsergebnisse

KONTROLLEN UND BILANZEN												
PLATZ-NR.	KUPFER-MESS-ZÜGLICH-NR.	WÄRMEL. VERLUST HE-ER-HITZER	(1)	ABGLEICHUNG ATOMANTEILE PRODUKT-FEED C H O N	(2)	(3)	(4)	VERHÄLTNIS ATOMST. PRODUKT-FEED C H O N				WÄRMEL. VERLUST HE-ER-HITZER
		KW	z	z-PUNKTE	z-P. z	z	z	z	z	z	z	z
----- NACHBEDIENUNG MIT H2 ----->												
1 WDH	804	30.	8.	0.1 -0.7 0.4 0.2	3.1	100.	93.	104.	98.	99.	113.	103. -22.
1 WDH	806	30.	8.	0.1 -0.9 0.6 0.2	4.6	100.	90.	105.	97.	99.	114.	110. -26.
2 REFERENZ	807	27.	12.	0.2 -1.2 0.6 0.3	4.4	100.	92.	106.	94.	94.	119.	115. -20.
2 REFERENZ	808	26.	14.	0.2 -1.1 0.6 0.4	4.0	100.	92.	105.	92.	90.	120.	114. -19.
3 DRUCK-VAR.	809	57.	13.	0.2 -1.3 0.7 0.3	4.6	100.	92.	107.	92.	91.	121.	111. -16.
4 DRUCK-VAR.	900	27.	14.	0.3 -1.5 0.3 0.4	5.6	100.	91.	111.	93.	92.	126.	111. -16.
2 REFERENZ	901	32.	7.	0.2 -1.0 0.6 0.2	3.9	100.	93.	105.	91.	89.	112.	111. -15.
5 3:1+CO2	905	29.	14.	0.2 -1.1 0.6 0.3	100.	92.	106.	106.	88.	90.	122.	109. -13.
5 3:1+CO2	907	32.	-5.	0.4 -1.5 1.1 -0.0	102.	88.	107.	107.	88.	93.	102.	118. -19.
6 3:1+CO2	908	26.	-0.	0.2 -0.7 0.5 0.0	101.	94.	105.	105.	90.	94.	106.	111. -17.
7 3:1+CO2 (909)	26.	19.	19.	0.4 -1.6 0.9 0.3	100.	88.	104.	104.	85.	93.	124.	105. -10.
9 2:1+CO2	910	28.	8.	0.0 -0.2 0.0 0.1	99.	99.	99.	103.	84.	89.	111.	106. -10.
10 2:1+CO2	911	25.	7.	0.1 -0.4 0.2 0.2	99.	97.	99.	103.	95.	97.	111.	109. -15.
----- P'ESS IM KONDENSAT ----->												
9 2:1+CO2	912	27.	4.	0.2 -0.7 0.4 0.1	100.	95.	104.	104.	98.	102.	108.	106. -11.
9 2:1+CO2	914	28.	5.	0.2 -0.6 0.3 0.1	100.	96.	103.	103.	89.	94.	104.	103. -5.
2 REFERENZ	915	28.	-1.	0.2 -1.0 0.7 0.1	4.6	101.	92.	108.	89.	84.	107.	115. -18.

Δ... bedeutet: ... (Produkt) - ... (Feed)

(1) = $\frac{\Delta(N:C)}{\Delta(N:C)_{Feed}} \cdot 100 \%$

(2) = $\left[\frac{\Delta(H_2O(C:O-Bilanz) - x_{H_2O}(H_2O(C:O-Bilanz))}{\Delta(H_2O(C:O-Bilanz))} \cdot 100 \%$
(die Versuchsauswertung erfolgt mit $x_{H_2O} = x_{H_2O}(C:O-Bilanz)$)

(3) = $\frac{\Delta n_{CO+CO_2}}{-\Delta n_{CH_4} - 2\Delta n_{C_2H_6} - \dots - 5\Delta n_{C_5H_{12}}} \cdot 100 \%$
(4) = $\frac{\Delta n_{H_2}}{-5\Delta n_{CH_4} - 5\Delta n_{C_2H_6} - \dots - 11\Delta n_{C_5H_{12}} + \Delta n_{CO_2}} \cdot 100 \%$

Reformierung: $C_n H_{2n+2} + n \cdot H_2O = n \cdot CO + (2n+1) \cdot H_2$
Shift: $CO + H_2O = CO_2 + H_2$

H E L I U M									
PLAN- NP.	MESS- PUNKT	MASSEN- STROM	P EIN	T EIN	T AUS	ABKUEH- LUNG	WAERME- ABGABE		
		KG/S	BAR	C	C	GPD	KJ/S		
1	WDH 894	0.184	39.2	943.	651.	292.	279.		
---- NACHREDUKTION MIT H2 ----->									
1	WDH 896	0.184	39.2	943.	653.	290.	277.		
2	REFERENZ 897	0.281	39.2	898.	743.	154.	225.		
2	REFERENZ 898	0.280	39.2	898.	746.	152.	221.		
3	DRUCK-VAR. 899	0.278	39.2	898.	743.	154.	223.		
4	DRUCK-VAP. 900	0.280	39.2	898.	736.	162.	236.		
2	REFERENZ 901	0.278	39.2	898.	749.	149.	215.		
5	3:1+CO2 905	0.282	39.2	904.	745.	159.	234.		
5	3:1+CO2 907	0.284	39.2	903.	745.	157.	232.		
6	3:1+CO2 908	0.284	39.2	913.	744.	168.	248.		
7	3:1+CO2 (909)	0.285	39.2	919.	742.	177.	262.		
9	2:1+CO2 910	0.284	39.2	930.	748.	182.	269.		
10	2:1+CO2 911	0.284	39.2	920.	749.	170.	251.		
----- RUSS IM KONDENSAT ----->									
9	2:1+CO2 912	0.283	39.2	933.	749.	184.	271.		
9	2:1+CO2 914	0.284	39.2	936.	746.	190.	290.		
2	REFERENZ 915	0.285	39.2	892.	750.	142.	210.		

P E E G A S									
PLAN- KURZBEF- MESS- NR. ZEICH- PUNKT NUNG	VOLUMENSTROEME ERD- CH4 GAS	H2O ZUGABE	WASSEN- STROM H2O	H2O CO2 CH4 CH4	C / H / O / N	ANALYSE(TROCKEN) CH4 CO2 N2	H2O- ANTEIL		
MM³3/H	MM³3/H	MM³3/H	KG/H			MOL%	MOL%		
1 WND 694	159. 131.	622. 0.	500.	4.75 0.01	1/12.38/4.29/0.28	82.4 1.0 13.0	79.6		
----- NACHREDUKTION MIT H2 ----->									
1 WND 906	160. 132.	622. 0.	500.	4.71 0.01	1/12.31/4.25/0.28	82.4 1.0 13.0	79.5		
2 PEPERENZ 907	100. 82.	249. 0.	200.	3.02 0.01	1/ 9.28/2.74/0.28	82.4 1.0 13.0	71.3		
2 PEPERENZ 908	98. 81.	249. 0.	200.	3.07 0.01	1/ 9.36/2.78/0.28	82.4 1.0 13.0	71.6		
3 DPWZ-VAP. 909	90. 81.	249. 0.	200.	3.07 0.01	1/ 9.36/2.78/0.28	82.4 1.0 13.0	71.7		
4 DPWZ-VAP. 910	98. 81.	249. 0.	200.	3.05 0.01	1/ 9.38/2.78/0.28	82.4 1.0 13.0	71.7		
2 PEPERENZ 911	98. 80.	249. 0.	200.	3.09 0.01	1/ 9.40/2.80/0.28	82.4 1.0 13.0	71.9		
5 3:1:202 912	97. 80.	249. 108.	200.	3.10 0.70	1/ 5.81/2.50/0.17	52.5 37.0 8.3	61.9		
6 3:1:202 913	98. 80.	249. 59.	200.	3.09 0.74	1/ 5.69/2.48/0.17	51.5 38.1 8.1	61.4		
7 3:1:202 (909)	97. 80.	249. 108.	200.	3.11 1.10	1/ 4.10/2.38/0.11	40.0 52.0 6.3	23.7		
8 2:1:202 914	104. 86.	182. 144.	140.	3.10 1.77	1/ 3.65/2.31/0.11	33.6 59.6 5.3	51.1		
9 2:1:202 915	104. 86.	182. 144.	140.	2.12 1.70	1/ 3.05/1.97/0.11	34.5 58.5 5.4	42.3		
----- MASS IN KONDENSAT ----->									
9 2:1:202 912	103. 85.	192. 152.	146.	2.13 1.30	1/ 2.95/1.98/0.11	33.4 59.9 5.3	41.6		
9 2:1:202 914	103. 85.	192. 137.	146.	2.15 2.22	1/ 2.59/1.98/0.09	29.2 64.9 4.6	38.6		
2 PEPERENZ 915	96. 79.	240. 0.	200.	3.15 0.01	1/ 9.51/2.95/0.28	82.4 1.0 13.0	72.2		

P R O Z E S S G A S

PLAN- KURZBE- NP. ZEICH- NUNG PUNKT	T REK EIN	T KAT EIN	T KAT AUS	T REK AUS	P KAT AUS	P EVA AUS	DP KAT +IR+REK
	C	C	C	C	BAP	BAP	BAP
1 WDH 894	463.	569.	806.	517.	39.6	36.1	3.0 6.3
---- NACHREDUKTION MIT H2 ----->							
1 WDH 896	470.	570.	806.	521.	37.9	36.2	4.9 6.3
2 REFERENZ 897	436.	616.	856.	504.	18.6	16.4	1.5 3.3
2 REFERENZ 898	490.	610.	857.	536.	18.4	16.4	1.7 3.3
3 DRUCK-VAR. 899	490.	535.	855.	535.	15.0	12.3	2.0 4.1
4 DRUCK-VAR. 900	487.	576.	854.	531.	9.8	5.2	2.8 6.9
2 REFERENZ 901	487.	583.	860.	534.	18.3	16.3	1.8 3.2
5 3:1+CO2 905	483.	593.	856.	536.	19.5	16.4	2.3 4.9
5 3:1+CO2 907	485.	593.	855.	537.	19.5	16.4	2.3 4.9
6 3:1+CO2 908	490.	598.	858.	544.	20.5	16.5	2.5 6.0
7 3:1+CO2 (909)	479.	596.	858.	538.	21.4	16.5	3.0 7.2
9 2:1+CO2 910	460.	595.	859.	534.	20.7	15.5	2.7 7.4
10 2:1+CO2 911	460.	595.	855.	542.	19.7	15.2	2.4 6.5
----- RUSS IM KONDENSAT ----->							
9 2:1+CO2 912	467.	599.	861.	550.	20.7	14.2	3.0 8.9
9 2:1+CO2 914	453.	595.	860.	540.	21.1	13.8	3.3 10.0
2 REFERENZ 915	490.	590.	856.	555.	18.6	14.4	1.6 5.2

P R O D U K T G A S															
PLAN- KURZBE- MR. ZEICHN- PUNKT MUNG	MESS- PUNKT	VOL-STROM ANALYSE SYNTHESGAS				V-STROM ANTEIL		CH ₄ - H ₂ O CO- SYNTH.-GAS CH ₄ CO CO ₂ H ₂		UMS. /CH ₄ SEL.		GLEICHGEV.-MESSUNG CH ₄ - H ₂ O.. CO- H ₂ /CO UMS.-REAG. SEL.		T-APPROACH BZGL. CH ₄ -UMSATZ	
		NH ₃ P ₃ /H MOL%				NM ³ 3/H MOL%		H ₂ O H ₂		%		%			
----- NACHPRODUKTION MIT H ₂ ----->															
1 WDR	594	517.	3.9	6.5	12.0	65.0	4.5	443.	43.4	66.3	1.32	41.5	7.74	3.9 -0.34 2.7 0.11	15.
1 WDR	596	512.	9.3	7.4	12.5	65.4	4.6	442.	44.4	65.2	1.83	40.2	7.75	5.0 -0.36 3.9 0.03	19.
2 REFERENZ	597	347.	5.1	15.4	7.5	67.4	4.4	131.	31.0	79.8	1.49	67.4	4.37	4.6 -0.24 -0.7 0.46	23.
2 REFERENZ	598	344.	4.8	15.2	7.6	67.9	4.4	123.	31.6	80.7	1.50	66.5	4.38	4.5 -0.29 0.0 0.37	23.
3 REFERENZ-VAP.	599	356.	3.4	15.5	7.5	67.6	4.3	119.	30.6	84.3	1.47	67.7	4.35	3.9 -0.20 -0.3 0.43	23.
4 REFERENZ-VAP.	600	331.	2.1	15.9	7.2	69.6	4.2	113.	29.4	90.9	1.43	70.0	4.14	2.9 -0.27 -1.0 0.51	26.
2 REFERENZ	601	344.	4.4	15.5	7.5	65.5	4.1	118.	31.6	82.2	1.47	67.5	4.41	3.9 -0.27 -0.7 0.41	21.
5 3:1-CO ₂	905	340.	3.6	27.5	14.4	55.0	4.0	132.	33.3	81.9	1.35	61.0	2.49	2.9 -0.19 -1.1 0.32	15.
5 3:1-CO ₂	907	374.	3.8	23.0	15.6	54.3	3.4	141.	33.7	83.5	1.23	59.6	2.36	3.3 -0.19 0.1 0.33	17.
7 3:1-CO ₂	908	410.	1.7	23.9	24.2	41.5	3.2	159.	34.0	84.7	0.73	56.7	1.21	4.4 -0.18 -0.9 0.24	26.
9 3:1-CO ₂	(909)	434.	1.7	23.9	24.2	41.5	3.6	159.	33.1	81.0	0.55	50.4	1.44	4.5 -0.14 -1.4 0.25	-3.
9 2:1-CO ₂	910	444.	3.5	30.5	21.4	41.2	3.4	93.	26.4	82.4	0.38	58.4	1.35	4.2 -0.11 0.7 0.06	21.
10 2:1-CO ₂	911	463.	5.3	27.2	14.1	45.7	3.7	121.	26.5	75.4	0.53	55.0	1.68	7.5 -0.16 2.6 0.06	33.
----- PRESS IM KONDENSAT ----->															
9 2:1-CO ₂	912	451.	3.2	30.3	21.3	40.0	3.2	149.	26.2	83.6	0.39	56.6	1.32	4.2 -0.16 2.3 0.04	22.
5 2:1-CO ₂	914	461.	2.2	32.2	26.1	36.5	3.0	135.	26.3	87.8	0.22	55.2	1.13	1.9 -0.12 0.7 0.05	11.
2 REFERENZ	915	343.	5.0	13.3	9.3	63.5	3.9	102.	31.9	79.7	1.57	58.8	5.14	5.6 -0.35 6.0 -0.22	29.

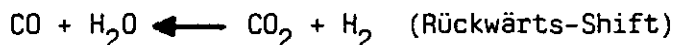
4. Versuchsergebnisse

4.1 Eckdaten, Vergleich von Messung und Gleichgewichtsrechnung

In den Tabellen 2 bis 6 sind die wichtigsten Versuchsdaten (Eintritt und Austritt Reformierungskatalysator) aufgeführt.

Wie die Abbildungen 6 und 7 zeigen, liegt die Produktgas-Zusammensetzung sehr nahe an jener, die dem thermodynamischen Gleichgewicht bei 850 °C und 20 bar am Ende der Katalysatorschüttung entspricht.

Das unter CO₂-Zuspeisung erreichte minimale H₂/CO-Verhältnis des Produktgases beträgt 1,1. In Abb. 6b wurden durch geringe Extrapolation die Bedingungen für H₂/CO = 1 ermittelt. Diese Werte wurden in Abb. 8 eingetragen, welche die Kombination der H₂O- und CO₂-Feedgasmengen zeigt, mit denen H₂/CO-Verhältnisse von 2 bzw. 1 eingestellt werden können. Die zugespeiste CO₂-Menge wird ca. zur Hälfte zu CO reduziert, wobei ebensoviel H₂ für die Reduktion/Wasserbildung verbraucht wird:



Die vorliegenden Versuchsergebnisse zeigen, daß die CO₂-Zuspeisung zum Erdgas und Wasserdampf eine geeignete praktikable Methode darstellt, das Synthesegas für die nachfolgende Alkoholsynthese in seiner Zusammensetzung breitgefächert zu variieren. Wird das überschüssige CO₂ z.B. mittels einer Wäsche aus dem Synthesegas entfernt, können die für die Fuel-Methanol-Synthese erwünschten kleinen Werte des H₂/CO-Verhältnisses (ca. 1) und des restlichen CO₂-Gehalts (ca. 2 Vol%) erreicht werden. Das abgetrennte CO₂ wird - quasi im Kreislauf - dem Reformer-Feedgas wieder zugeführt, so daß letztlich nur die in CO umgewandelte CO₂-Menge von außen zugeführt werden muß.

Diese Zusammenhänge sind in den Abb. 9 - 12 graphisch dargestellt. In den kombinierten H₂-CO- und CH₄-CO₂-Diagrammen werden folgende Synthesegaszusammensetzungen veranschaulicht:

1. Die für CO₂/Erdgas ≤ 3 in /1/ berechneten Gaszusammensetzungen (Abb. 9)

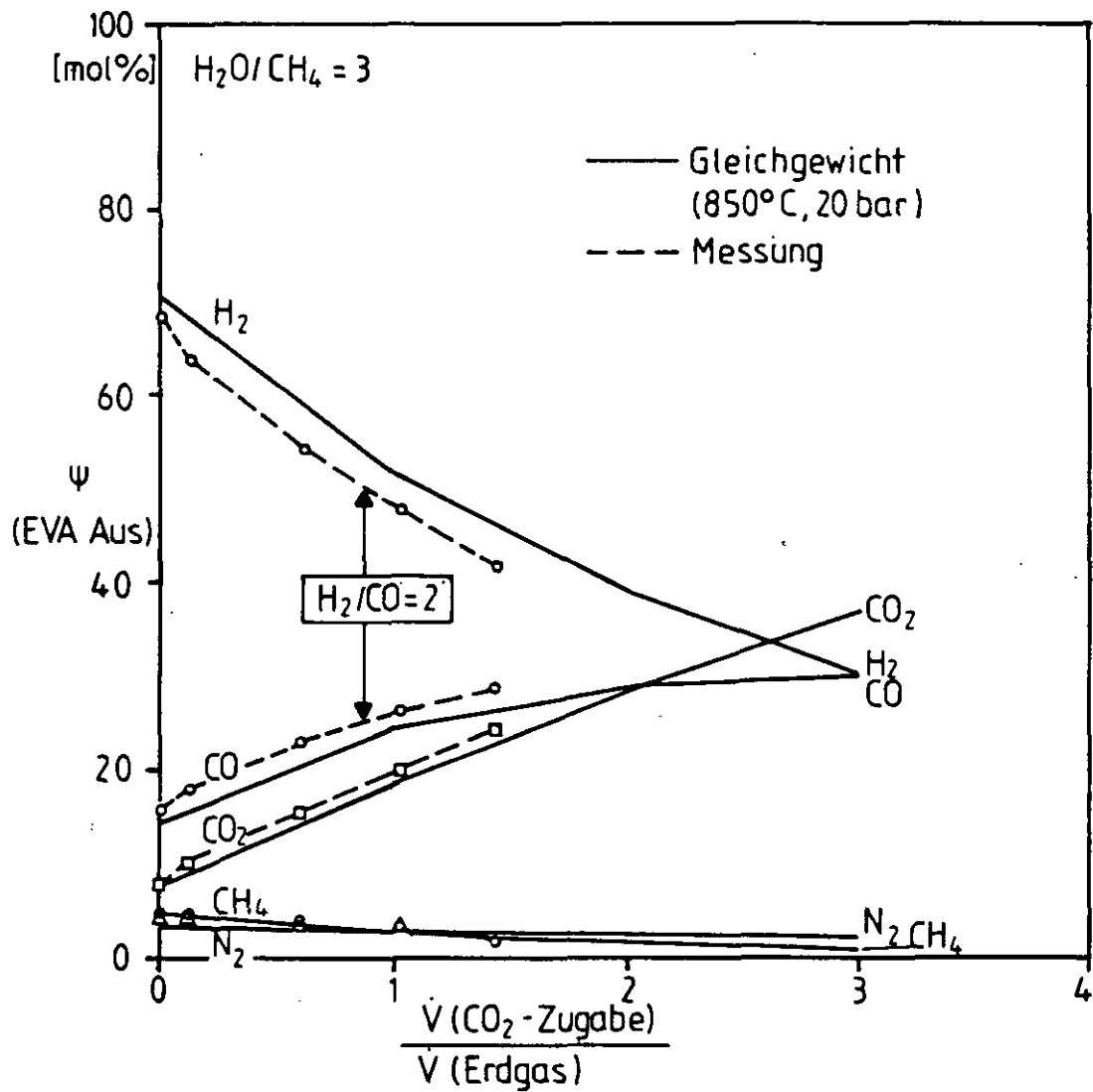


Abb. 6a: Einfluß der CO_2 -Zugabe auf die Produktgas-
zusammensetzung
 $H_2O/CH_4 = 3$

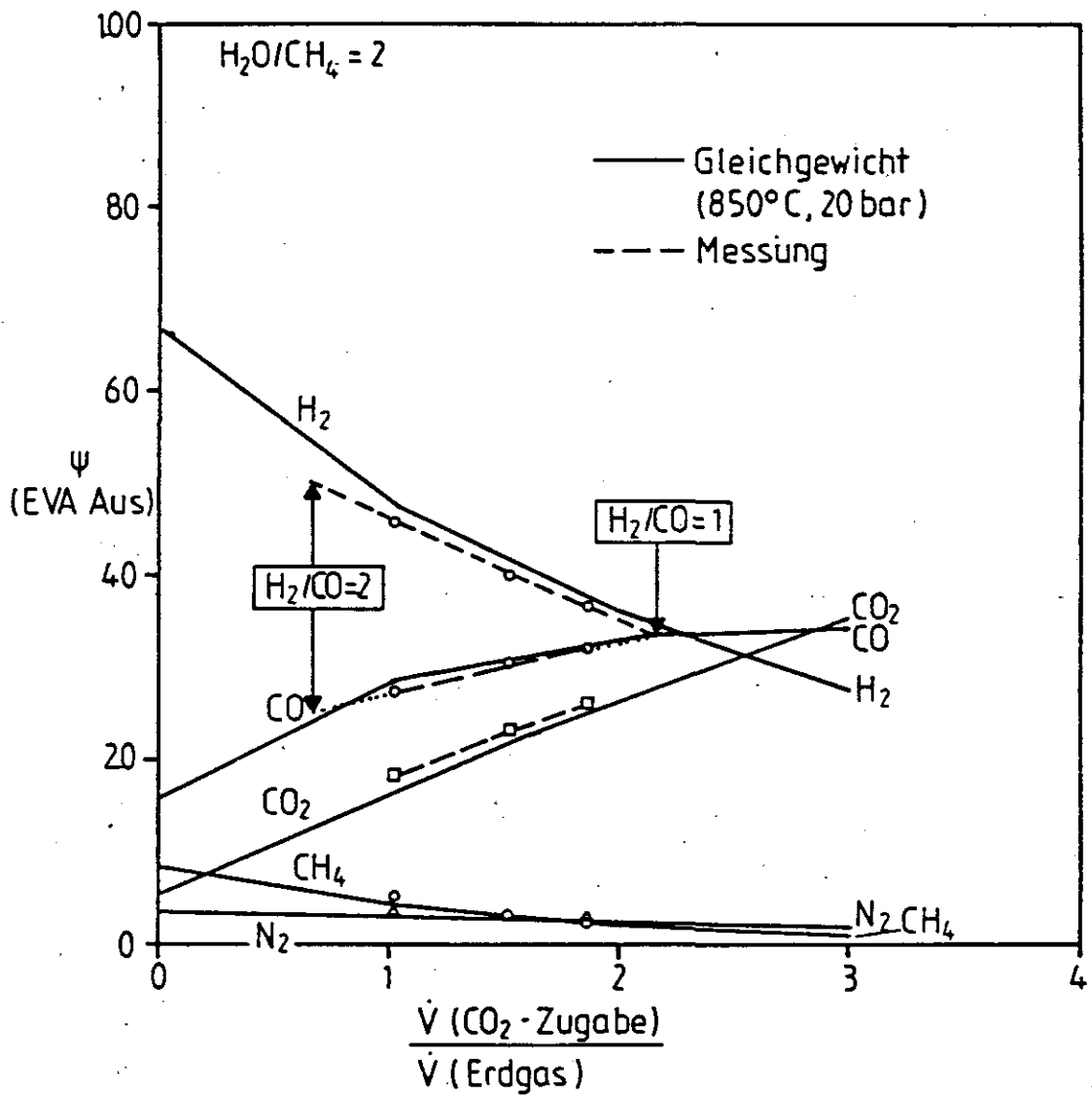


Abb.6b: Einfluß der CO_2 -Zugabe auf die Produktgaszusammensetzung
 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$

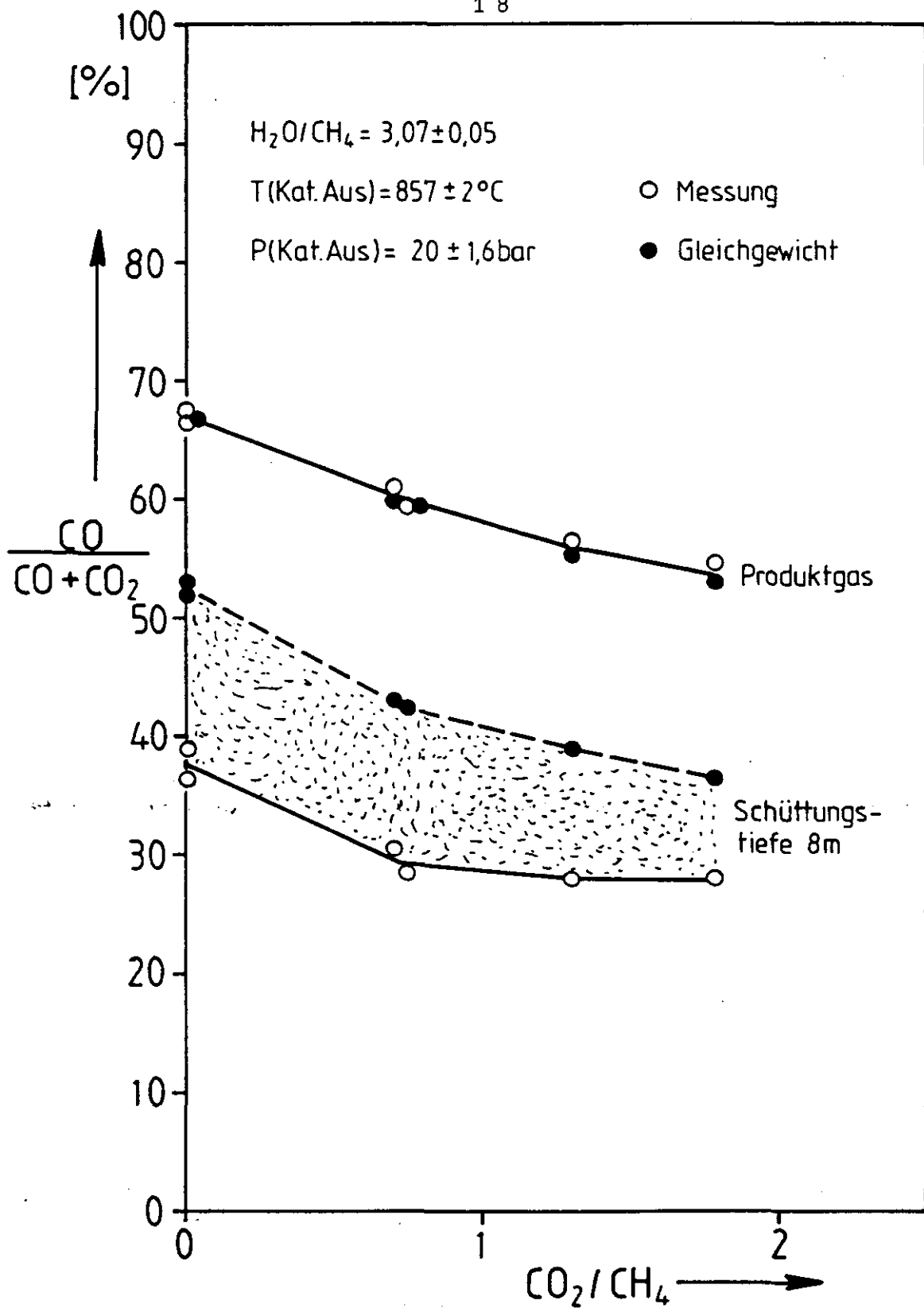


Abb.7: CO-Selektivität und Abstand vom Gleichgewicht in Abhängigkeit von der CO₂-Zugabe

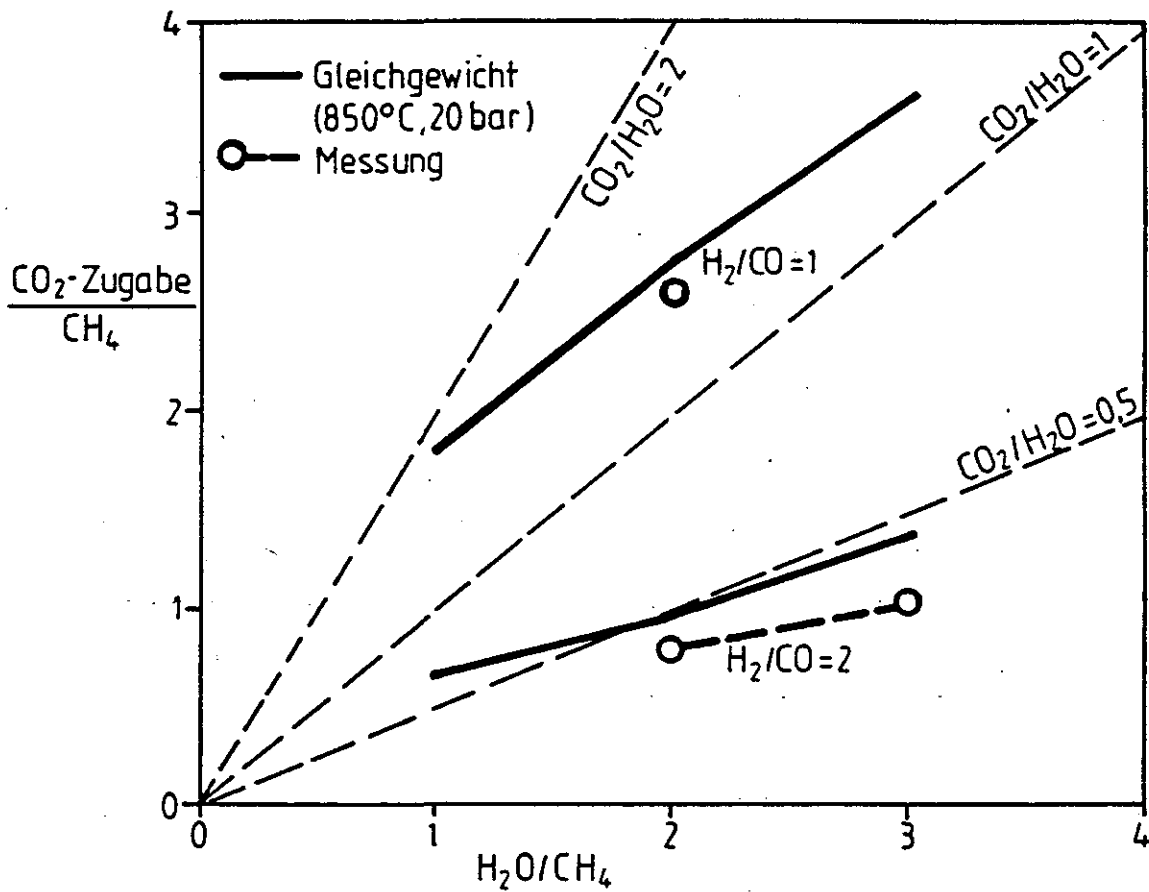


Abb.8: Einstellung des H_2/CO -Verhältnisses durch geeignete Kombinationen der H_2O - und CO_2 -Zugabe

Erdgaszusammensetzung [mol%] :

$\text{CH}_4 = 82$

$\text{C}_2\text{H}_6 = 3, \text{C}_3\text{H}_8 = 1$

$\text{CO}_2 = 1$

$\text{N}_2 = 12$

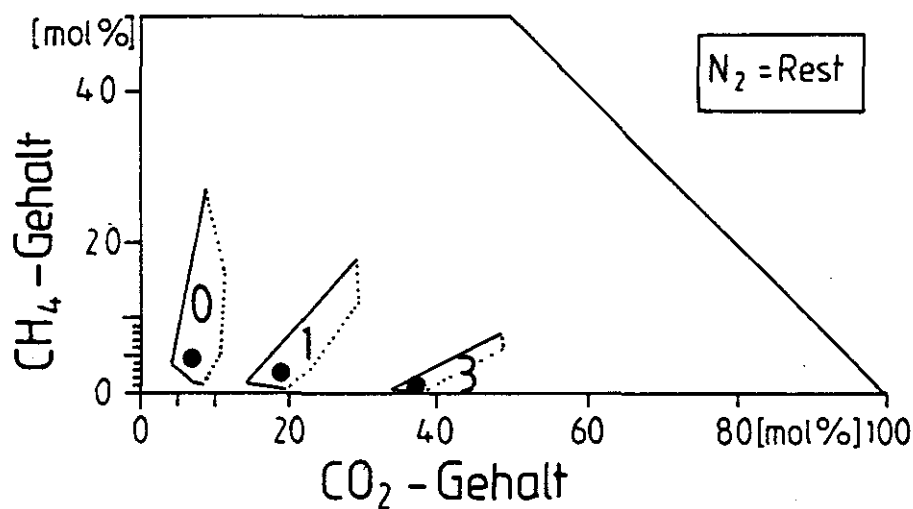
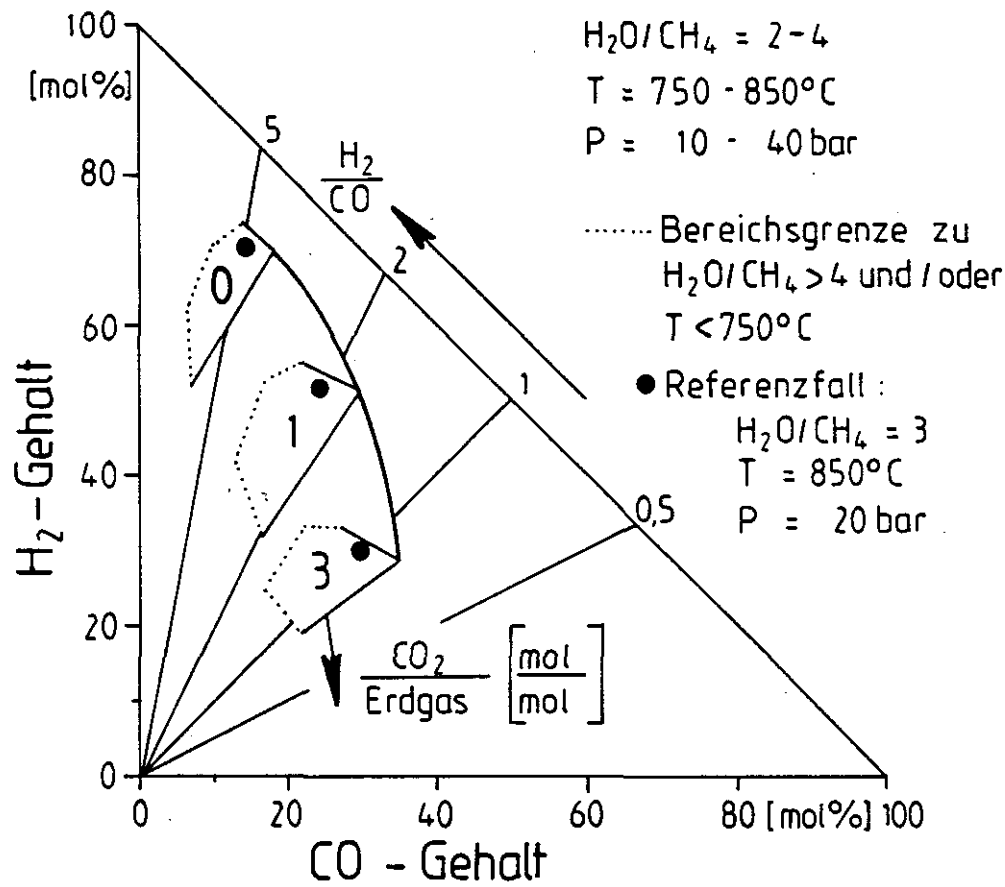


Abb. 9 : Synthesegase bei der Reformierung von Erdgas mit H_2O und CO_2 in technisch möglichen Parameterbereichen.

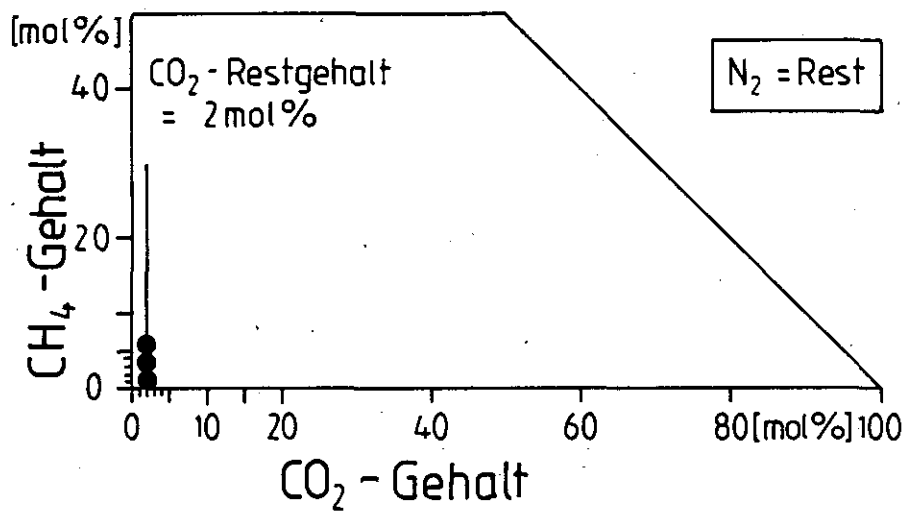
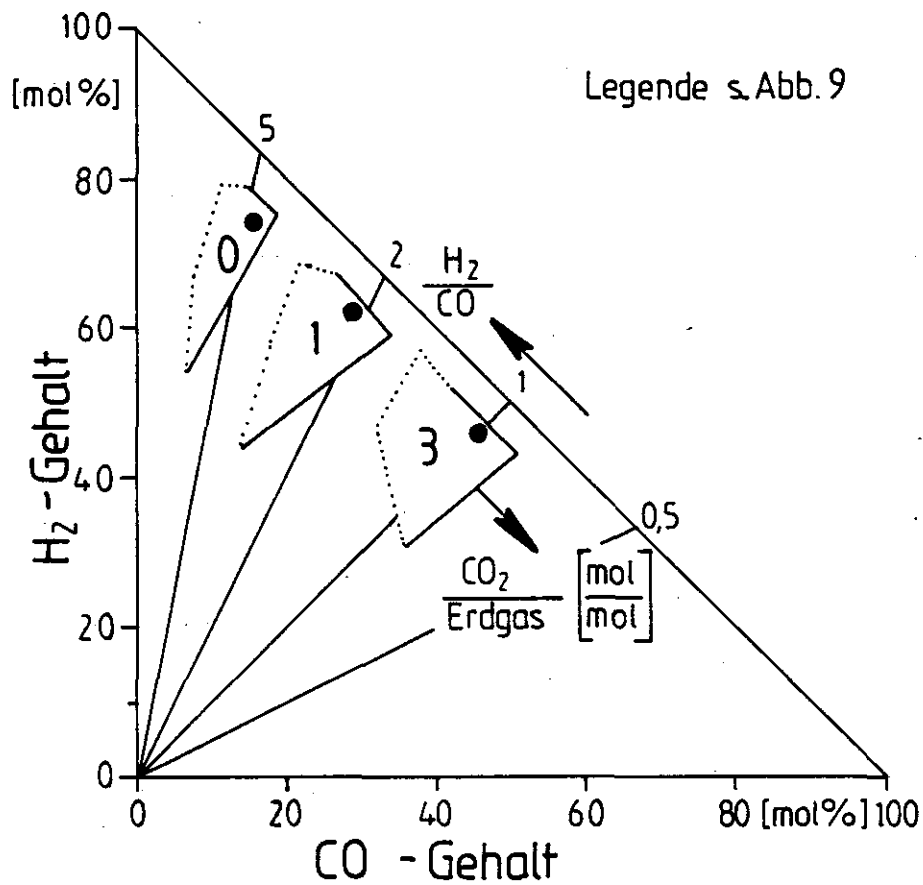


Abb.10: Zusammensetzung der Synthesegase nach CO₂ - Auswaschung

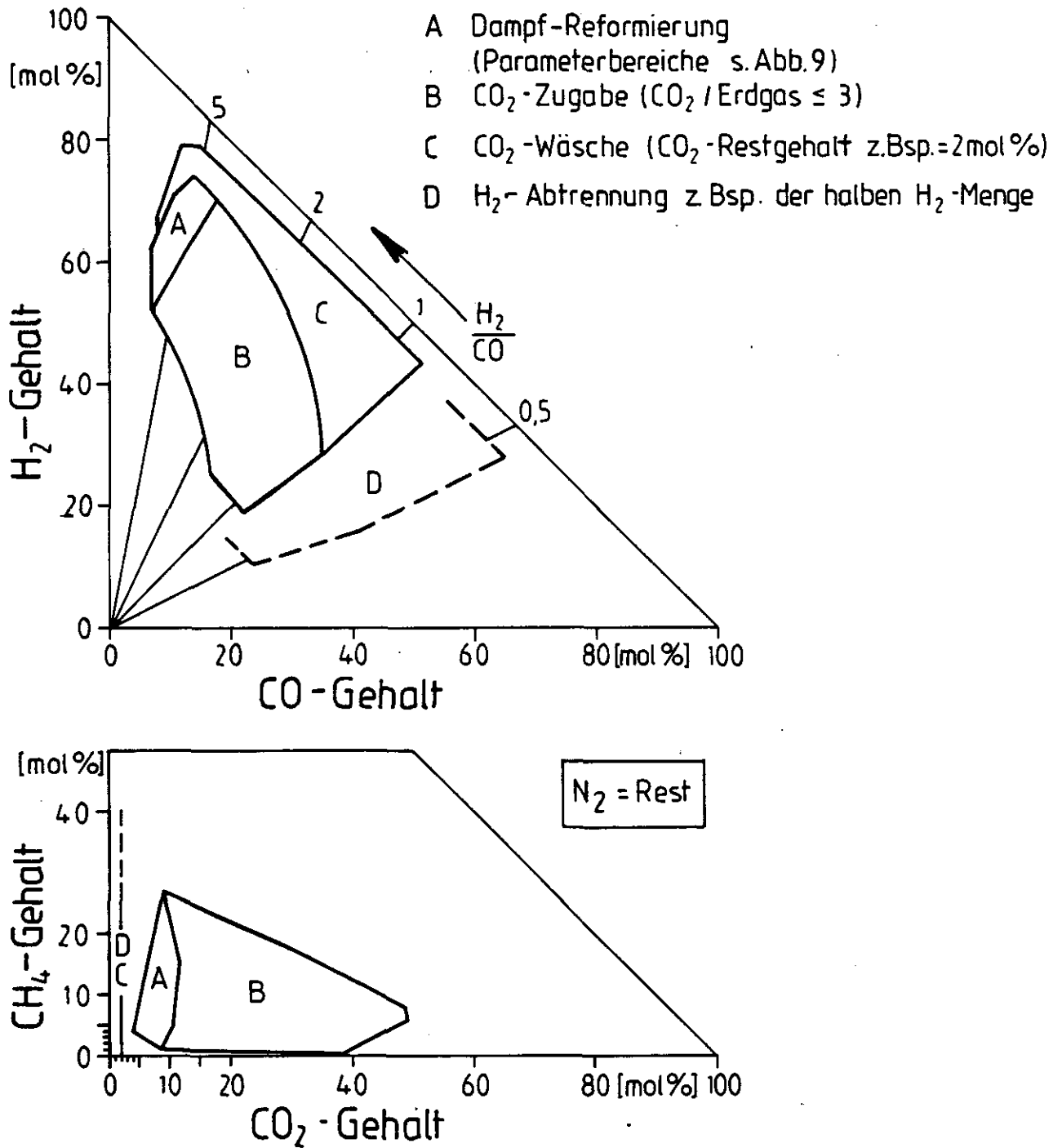


Abb.11: Mit EVA I durch zusätzliche Verfahrensschritte darstellbare Synthesegase

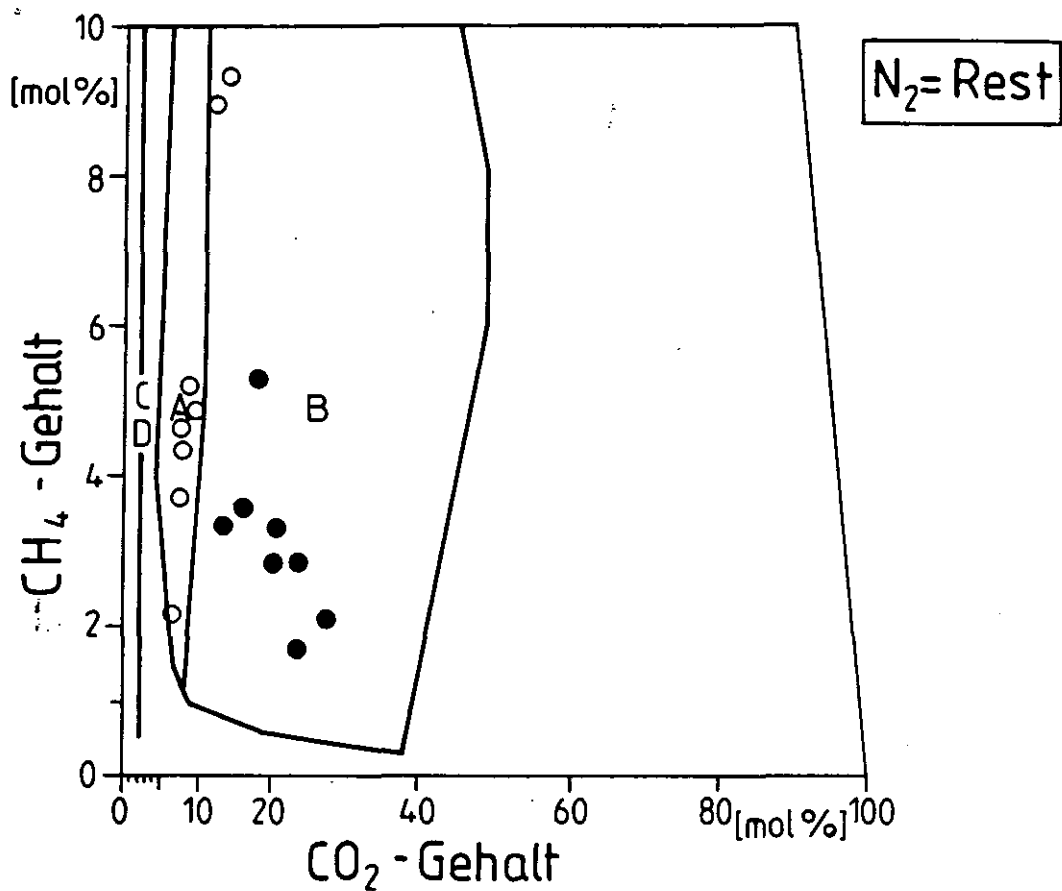
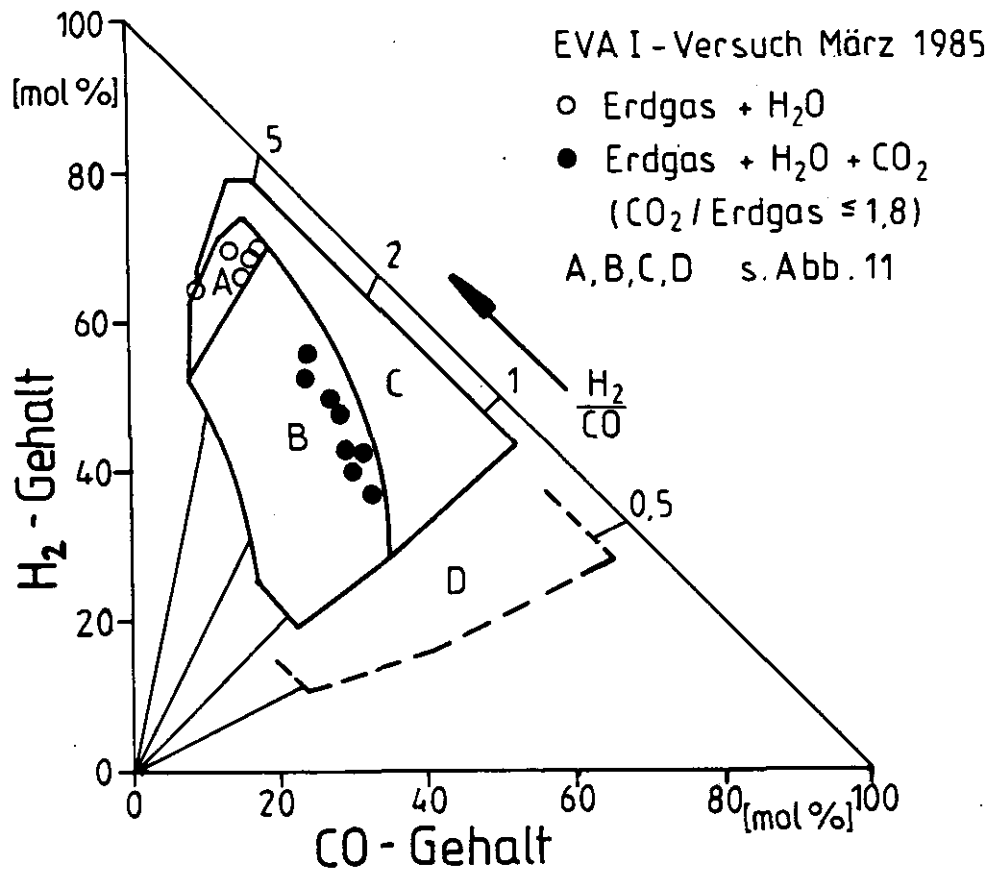


Abb.12: In EVA I erzeugte Synthesegase

2. Die nach CO_2 -Auswaschung bis auf einen CO_2 -Restgehalt von 2 mol% sich ergebenden Zusammensetzungen (Abb. 10).
3. Außerdem die nach zusätzlicher H_2 -Abtrennung der halben H_2 -Menge sich ergebenden Zusammensetzungen (Abb. 11).
4. Die im EVAI-Versuch für $\text{CO}_2/\text{Erdgas} \leq 1,8$ gemessenen Synthesegaszusammensetzungen (Abb. 12)

4.2 Wärmeübergangs- und Kinetik-Beziehungen bei CO_2 -Zugabe

Aus dem Verlauf der Wärmestromdichten und den Wandtemperaturen des Spaltrohres konnten die Wärmeübergangszahlen $\alpha_{\text{W-PG}}$ für den Wärmeübergang von der Spaltrohrinnenwand an das Prozeßgas ermittelt werden. Die Auftragung in Abb. 13 zeigt, daß

1. die bei früheren EVA I-Versuchen aufgestellte Wärmeübergangsbeziehung /3/ (s. Tabelle 7) bestätigt werden konnte (Meßpunkte ohne CO_2 -Zugabe) und
2. diese Wärmeübergangsbeziehung bei Reformierung mit $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ -Gemischen ihre Gültigkeit behält.

Die an EVA I bewährte Kinetikbeziehung für die CH_4 -Umsetzung mit Wasserdampf ist in /3/ angegeben und erläutert. Eine entsprechende Arrhenius-Darstellung der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeitskonstante k_F , bezogen auf die äußere Katalysatoroberfläche, ist in Abb. 14 wiedergegeben. Man erkennt, daß die CH_4 -Umsetzung in Anwesenheit von CO_2 (schwarze Kreise) im Rahmen der Meßgenauigkeit mit derselben Beziehung beschrieben werden kann wie bei der reinen Dampfreformierung.

In Abb. 14 wird die Aktivität des hier eingesetzten BASF-Katalysators G1-25 (Kurve 2) mit derjenigen des GIRDLER-Katalysators G56H, wie sie beim EVA I-Versuch im März 1981 beobachtet wurde (Kurve 1), verglichen. Hierbei ist zu beachten, daß damals etwas kleinere Raschigringe mit größerer spezifischer äußerer Oberfläche zum Einsatz gekommen sind (850 im Vergleich zu 670 m^2/m^3). Vergrößerung der Raschigringe führt bekanntlich zu einer starken Abnahme der äußeren Oberfläche, während sich das Katalysator-Bulkvolumen der gesamten Füllung nur wenig ändert.

Geht man vom GIRDLER-Katalysator (Kurve 1) aus, so müßte die flächenbezogene Reaktionsgeschwindigkeitskonstante beim BASF-Katalysator höher liegen (Kurve 2a), wenn die gleiche (auf das Katalysator-Bulkvolumen und damit praktisch auf das Spaltrohrvolumen bezogene) Aktivität erreicht werden soll. Abb. 14 ist zu entnehmen, daß dies bei etwa halber Spaltrohrlänge (ca. 700 °C) der Fall ist. Im Eintrittsbereich ist die Aktivität geringer, am Spaltrohrende jedoch höher als im Falle 2a. Die flächenbezogene Re-

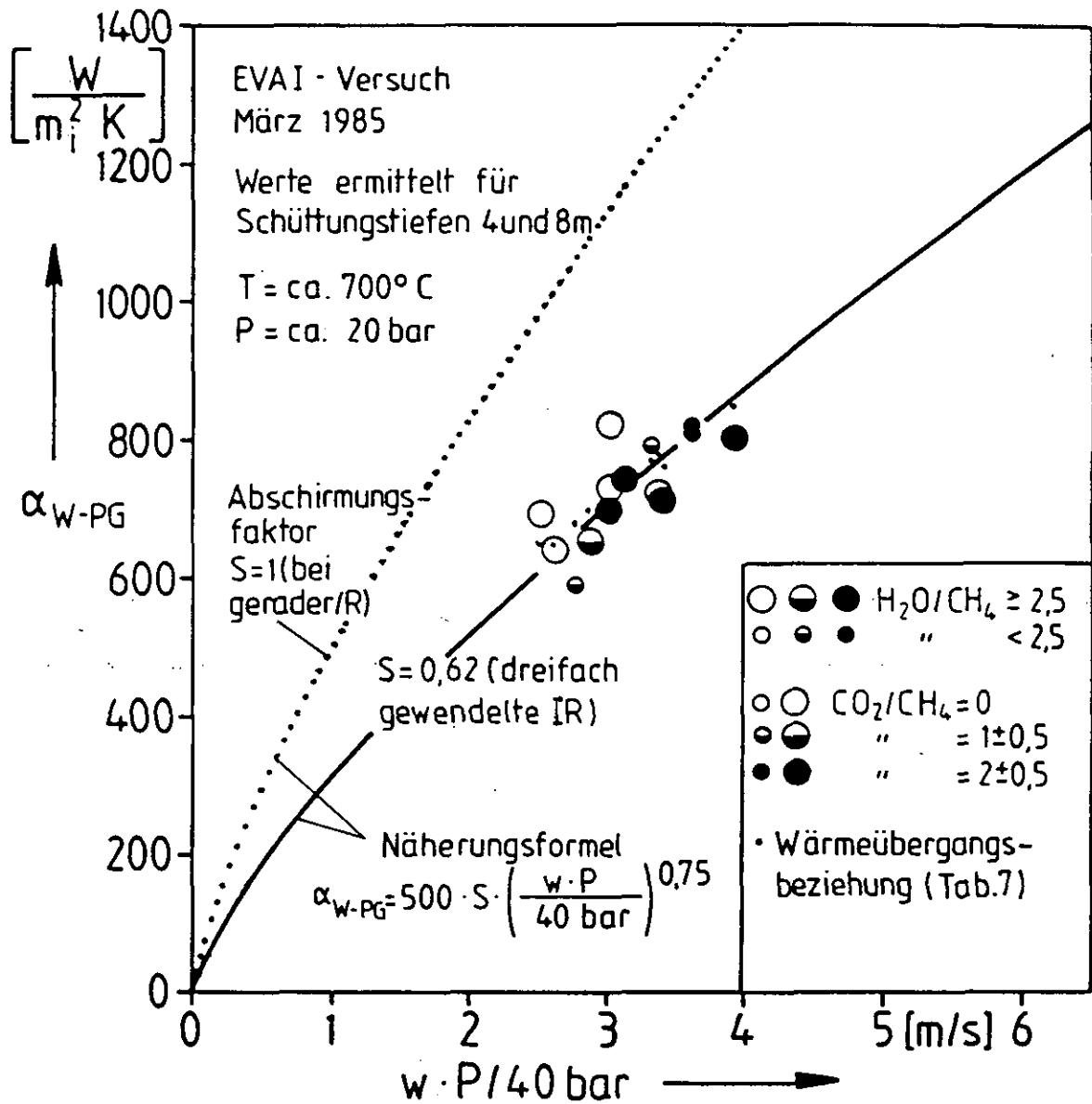


Abb.13: Wärmeübergangskoeffizienten Spaltrohrwand-Prozeßgas bei dreifach gewendelter innerer Rückführung und unterschiedlicher CO_2 -Zugabe

$$\alpha_{W-PG} = Nu \cdot (\lambda/d_p)$$

$$Nu = 0,172 \cdot S \cdot (d_p/D_h)^{0,2} Re_p^{0,75} Pr^{0,4}$$

$S = 1$ bei geradem Rückführrohr

$S = 1 - (2F_{proj}/F_{SR,i})$ bei Rückf.wendel(n)

F_{proj} = Projektionsfläche der gew. Rückf. auf der Spaltrohrinnenoberfläche .

d_p = Durchmesser eines volumengleichen kugelförmigen Katalysatorkörpers

$D_h = 4 A/U$ bzgl. Reaktionsraum

$A = A_{SR,i} - A_{IR,a}$ (Querschnitt)

$U = U_{SR,i} + U_{IR,a}$ (Umfang)

$$Re_p = d_p w \rho / \eta$$

$$w = w_{leer} / \varepsilon$$

w_{leer} = mittlere Geschwindigkeit im kat.frei gedachten Rohr

$$Pr = \eta c_p / \lambda$$

oder aufgelöst nach den einzelnen Variablen:

$$\alpha_{W-PG} = 0,172 \cdot S \frac{w_{leer}^{0,75}}{\varepsilon^{0,75} d_p^{0,05} D_h^{0,2}} \frac{S^{0,75} \lambda^{0,6} c_p^{0,4}}{\eta^{0,35}}$$

vereinfachte Formel:

$$\alpha_{W-PG} = 500 \cdot S \cdot \left(\frac{w_{leer}}{\varepsilon \cdot 40 \text{ bar}} \right)^{0,75} \quad W/m^2K$$

Tabelle 7: Beziehung für den Wärmeübergang Wand-Prozeßgas für Spaltrohre mit Raschigringschüttung und geradem oder gewendeltem Rückführrohr

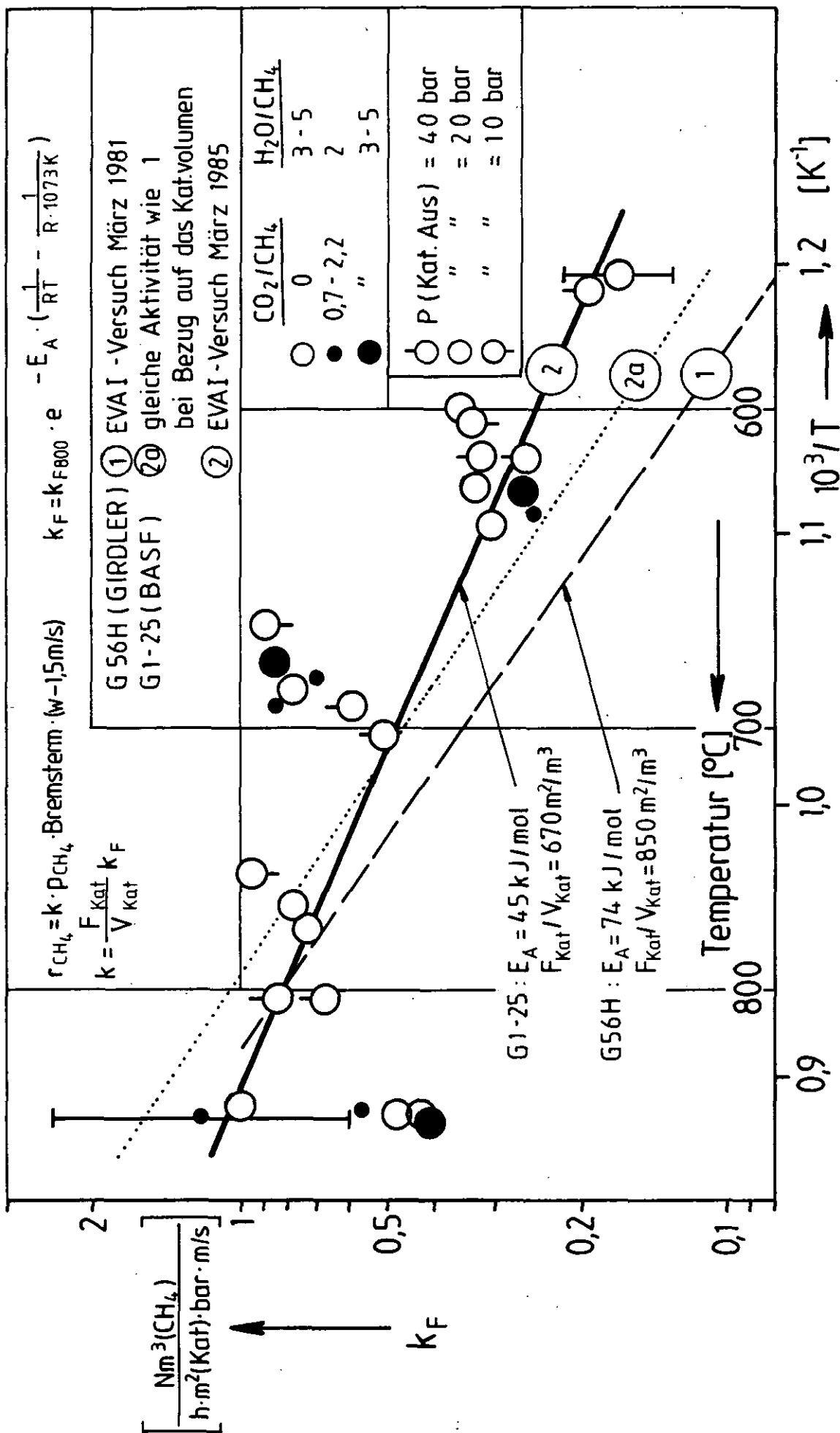


Abb.14: Arrheniusdarstellung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der CH_4 -Umsetzung, bezogen auf die äußere Katalysatoroberfläche

aktionsgeschwindigkeitskonstante ist bei 800 °C für beide verglichenen Katalysatoren gleich:

$$k_{F\ 800} = 0,8 \frac{Nm^3(CH_4)}{h \cdot m^2(Kat) \cdot bar \cdot m/s} \text{ für beide Katalysatoren}$$

(Bei der in Abb. 14 angegebenen Formel wurden 800 °C als Referenztemperatur für den Exponentialausdruck gewählt).

4.3 Rußbetrachtungen

Nach Absenkung des $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Molverhältnisses von 3 auf 2 wurde im Versuch Nr. 912 Ruß als Trübe im Kondensat des Quenchkühlers (E-6) gefunden. Eine Beeinträchtigung des Umsatzes bei der Reformierung und Re-Konvertierung sowie des Druckverlustes wurde nicht festgestellt.

Bei früheren EVA I-Versuchen war Ruß in nennenswerter Menge erst bei $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Molverhältnissen kleiner als 2 festgestellt worden /3/.

Zu beachten ist hierbei nun, daß sich die Betriebsbedingungen gegenüber diesen Versuchen in 3 Punkten wesentlich unterscheiden haben:

1. Anwesenheit von CO_2
2. höhere Spaltendtemperatur (850 °C anstatt 800 - 825 °C)
3. geringerer Prozeßgasdruck (20 bar anstatt 29 - 32 bar)

Die in /1/ durchgeführten Rußbetrachtungen lassen aber nun erkennen, daß die Erhöhung der Spaltendtemperatur den dominierenden Einfluß auf die Rußbildung hat:

Wie Abb. 18 in /1/ zeigt, wird die Rußgefahr durch die Anwesenheit von CO_2 in der hier vorliegenden Konzentration (CO_2/CH_4 bis ca. 2) geringfügig verringert. Die Rußgrenze der Boudouard-Reaktion bei der Abkühlung des Produktgases in der inneren Rückführung ist um einige Grad abgesenkt. Einen ähnlich geringen Einfluß auf die Rußbildung hat die Druckabsenkung von ca. 30 auf 20 bar. Dies zeigt Abb. 11 in /1/.

Der gleichen Abbildung (dargestellt ist der Fall $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 3$) ist zu entnehmen, daß hingegen die Spaltendtemperatur einen gravierenden Einfluß auf die Rußgrenze hat. In Abb. 15 (in dieser Arbeit) sind die berechneten Rußgrenzen in Abhängigkeit von der (Gleichgewichts-) Spaltendtemperatur auch für verschiedene $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Molverhältnisse (Abwesenheit von CO_2) eingetragen. Der Darstellung ist zu entnehmen, daß bei $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$ eine Erhöhung der Spaltendtemperatur um 50 Grad eine nahezu gleich große Anhebung der Rußgrenze um ca. 40 Grad zur Folge hat. Man erkennt beispielsweise auch, daß die Verschiebung der Rußgrenze durch Absenkung des $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Verhältnisses von 3 auf 2 in gleichem Maße auch durch eine Erhöhung der Spaltendtempera-

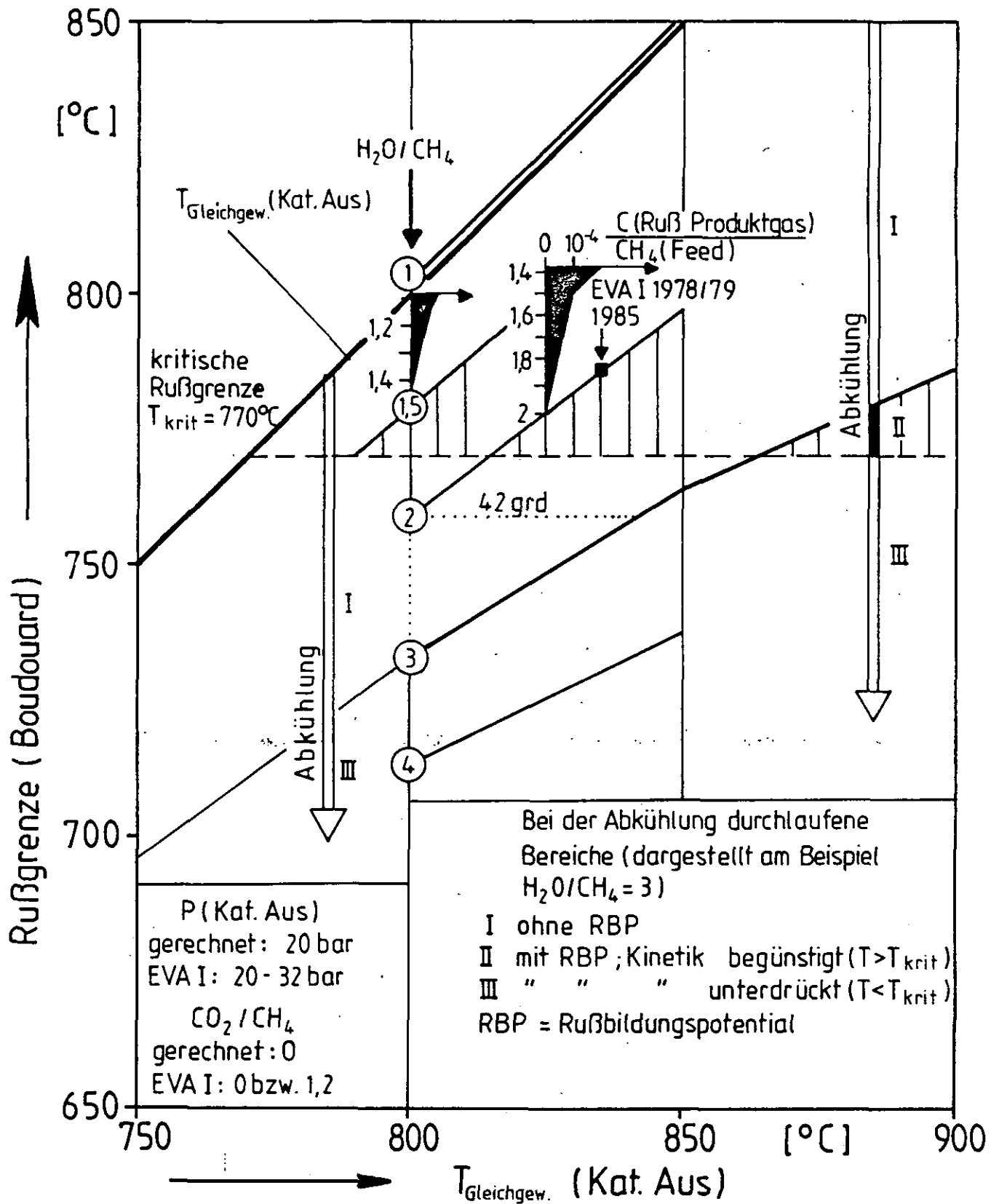
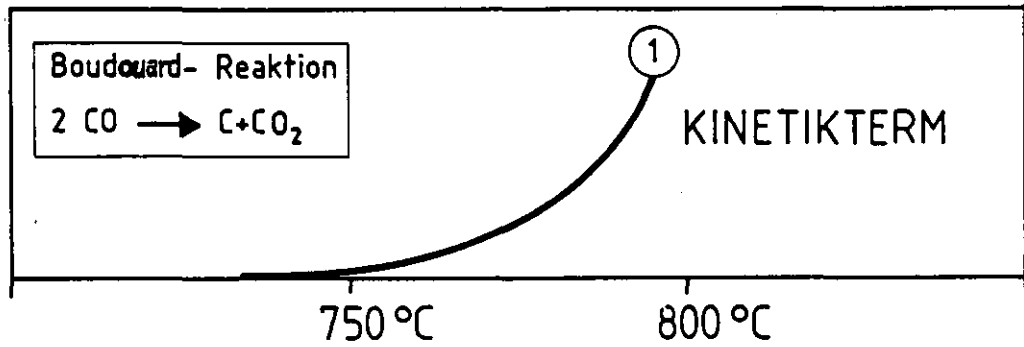
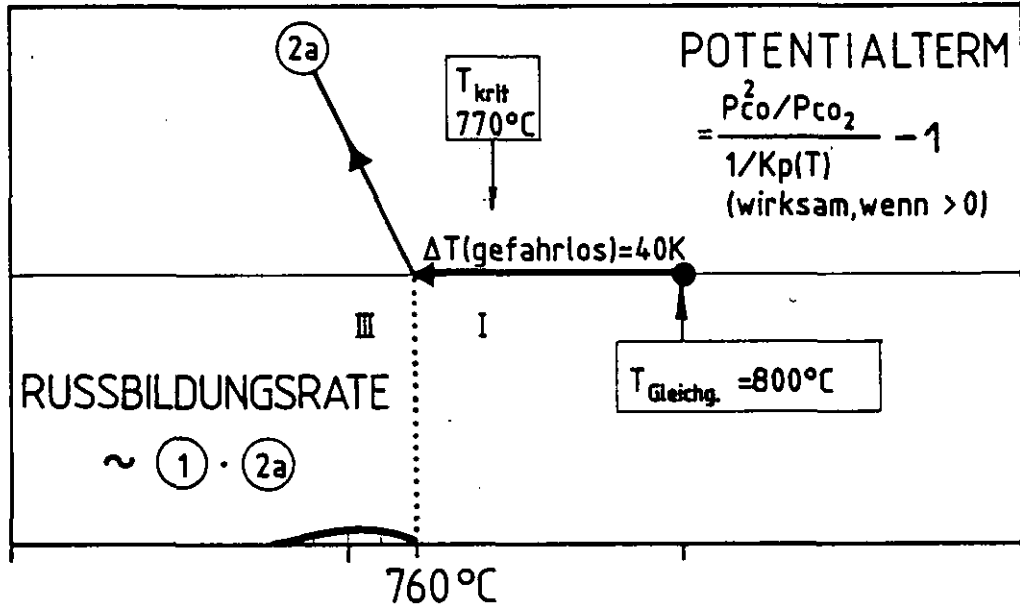


Abb.15: Berechnete Boudouard - Rußgrenzen bei der Abkühlung des Produktgases und gemessene Rußmengen



a) EVA I 1978



b) EVA I 1985

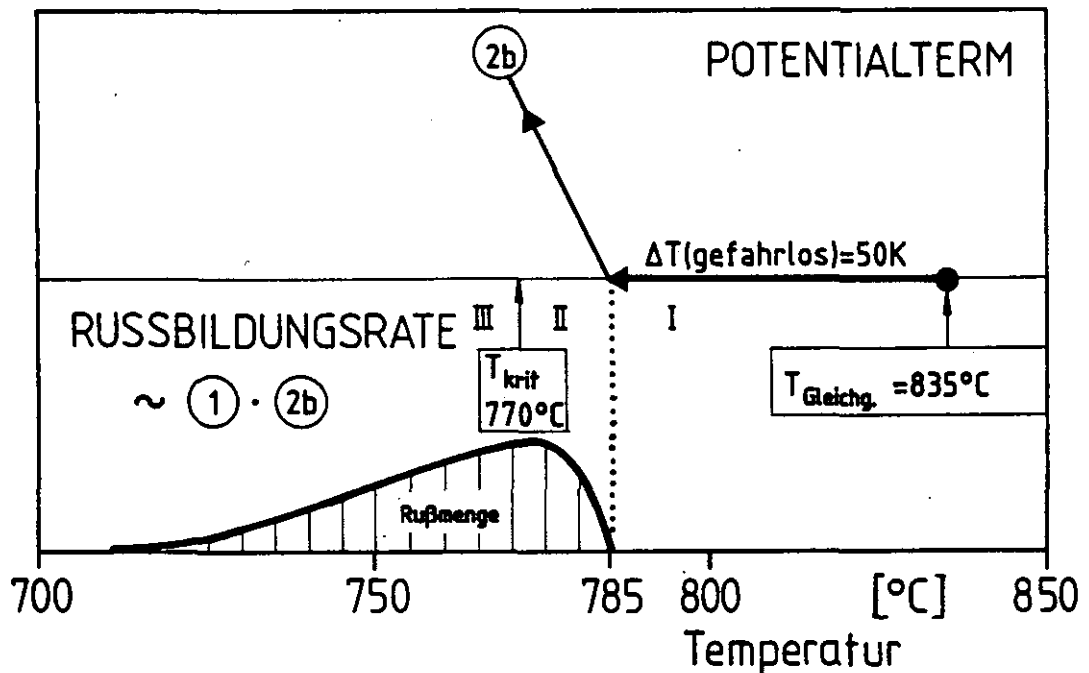


Abb.15b: Einfluß der Reformierungsendtemperatur auf die Rußbildung in der inneren Rückführung(schematisch) ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$ in beiden Fällen)

tur von 800 auf nur 842 °C erfolgt.

Durch die schwarz ausgemalten Flächenstücke in Abb. 15 soll veranschaulicht werden, welche Rußmengen bei den jeweils vorliegenden Rußgrenzen im Produktwasser der EVA gefunden wurden. Der experimentelle Befund (s. Abb. 16) deutet darauf hin, daß unabhängig von H_2O/CH_4 , Spaltendtemperatur und -druck allein die Höhe der Rußgrenze die Rußbildung bestimmt. Als kritische Rußgrenze kann

$$T_{\text{krit}} = \text{ca. } 770 \text{ } ^\circ\text{C}$$

angegeben werden. Wird, wie in Abb. 15 und 15b veranschaulicht, bei der Abkühlung nach Durchlaufen eines Bereiches I, in dem noch kein thermodynamisches Rußbildungspotential vorliegt, die Rußgrenze erst unterhalb 770 °C erreicht und überstrichen, so wird nach Verlassen des Bereiches I unmittelbar der Bereich III erreicht, in dem zwar ein Rußbildungspotential vorhanden ist, die Rußbildungskinetik aber wegen zu geringen Temperaturniveaus hinreichend unterdrückt ist.

Nur in den Fällen, in denen ein Gebiet II mit Rußbildungspotential oberhalb 770 °C existiert, entsteht Ruß in nennenswerter Menge (dann auch im Bereich III wegen des dann bereits großen Potentialterms, wie im unteren Teil von Abb. 15b veranschaulicht).

Bei vorgegebenem H_2O/CH_4 -Molverhältnis wird bei Erhöhung der Reformierungsendtemperatur (typischerweise ca. 10 - 20 grd höher als die Gleichgewichtstemperatur) die Rußgrenze über 770 °C angehoben. Somit wird eine kritische, maximal zulässige Reformierungsendtemperatur überschritten, oberhalb der eine Rußbildung bei der Abkühlung im Temperaturbereich $T \geq 770 \text{ } ^\circ\text{C}$ auftritt. Wie Abb. 17 zeigt, sind z.B. folgende H_2O/CH_4 -Molverhältnisse erforderlich, um eine Rußbildung zu vermeiden:

$T_{\text{Gleichgew.}}$	= 800 °C	H_2O/CH_4	= 1,7
"	850 °C	"	2,7
"	900 °C	"	3,7

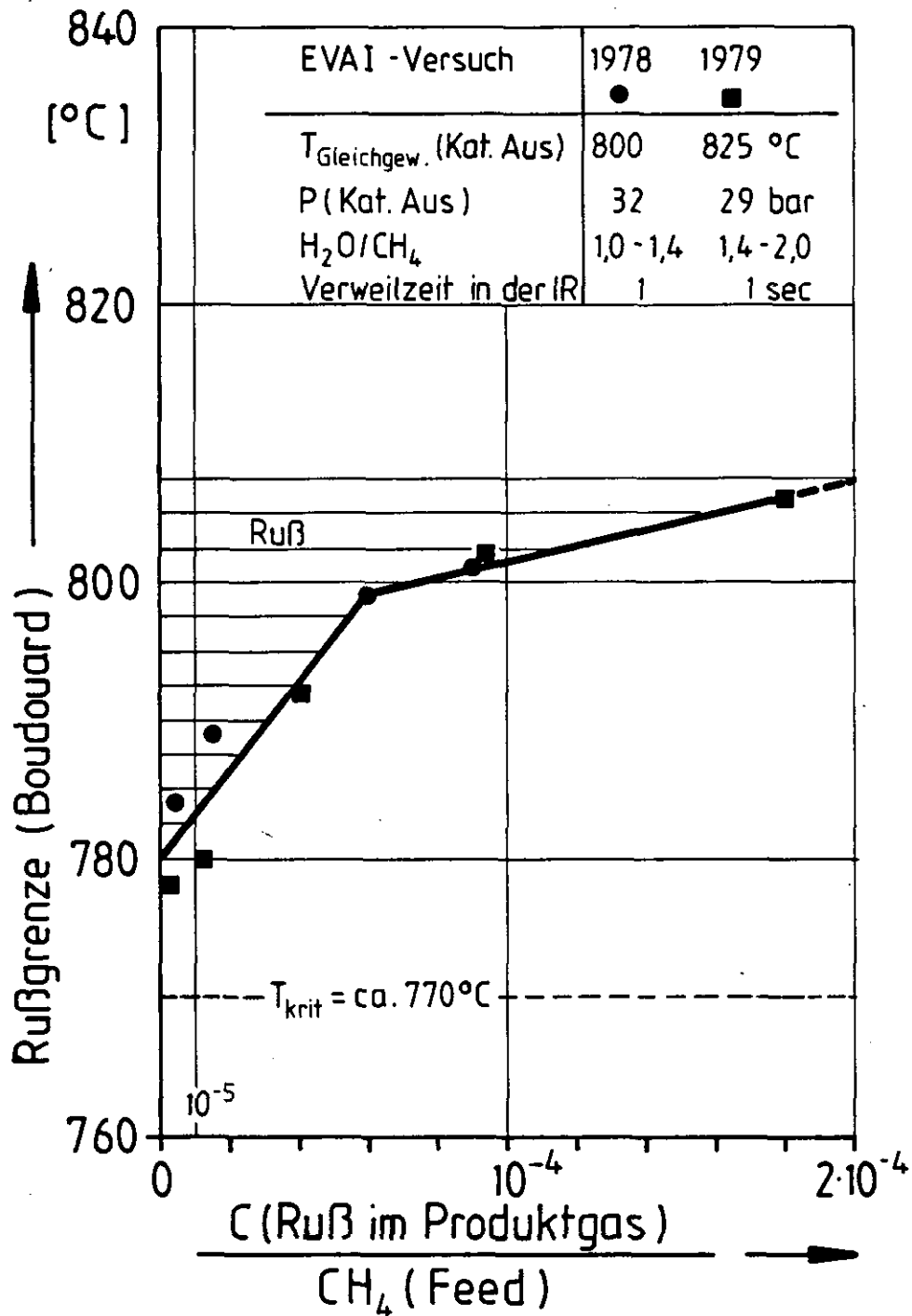


Abb.16: Temperaturwerte der bei der Abkühlung des Produktgases durchlaufenen Boudouard-Rußgrenze, aufgetragen über der jeweils nachgewiesenen Rußmenge

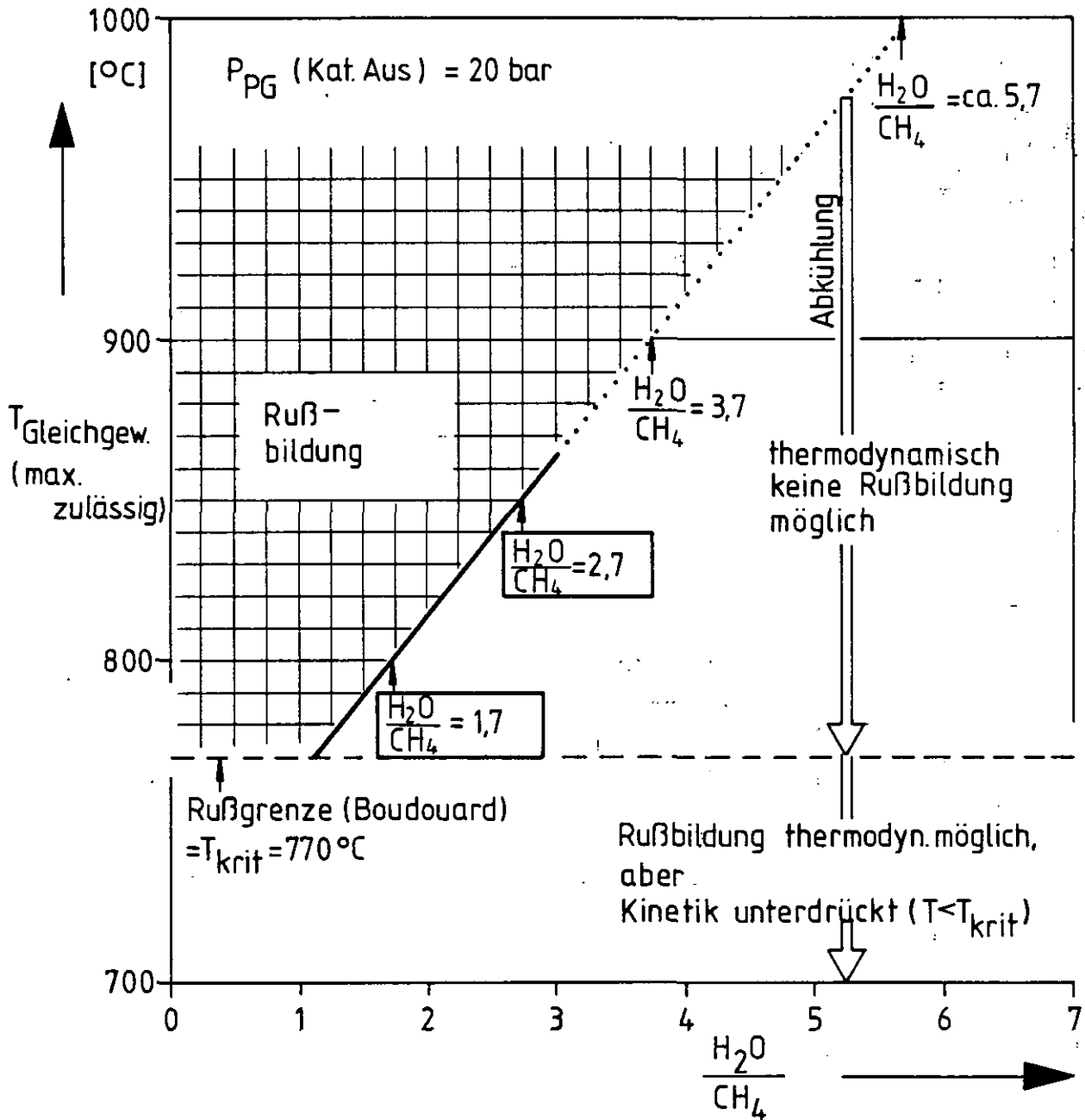


Abb.17: H\o chstzul\o ssige Reformierungsendtemperatur als Funktion des Molverh\o ltnisses H_2O/CH_4 (Gleichgewichtsfall)

4.4 Wärmeübergangs- und Kinetik-Beziehungen bei niedrigem Prozeßgasdruck

Bei früheren EVA I-Versuchen war der Prozeßgasdruck zwischen 20 und 40 bar variiert worden. Bei den Meßpunkten 899 und 900 wurde eine Druckabsenkung bis herab zu ca. 10 bar vorgenommen. Die Versuchsauswertung ergab, daß sowohl die Wärmeübergangsbeziehung für α_{W-PG} als auch die Kinetikformel der CH_4 -Umsetzung die Versuchsergebnisse auch bei diesen niedrigen Drücken im Rahmen der Meßgenauigkeit gut beschreiben (s. Abb. 14 und 18). Der an EVA I überprüfte Druckbereich erstreckt sich damit von 10 bis 40 bar.

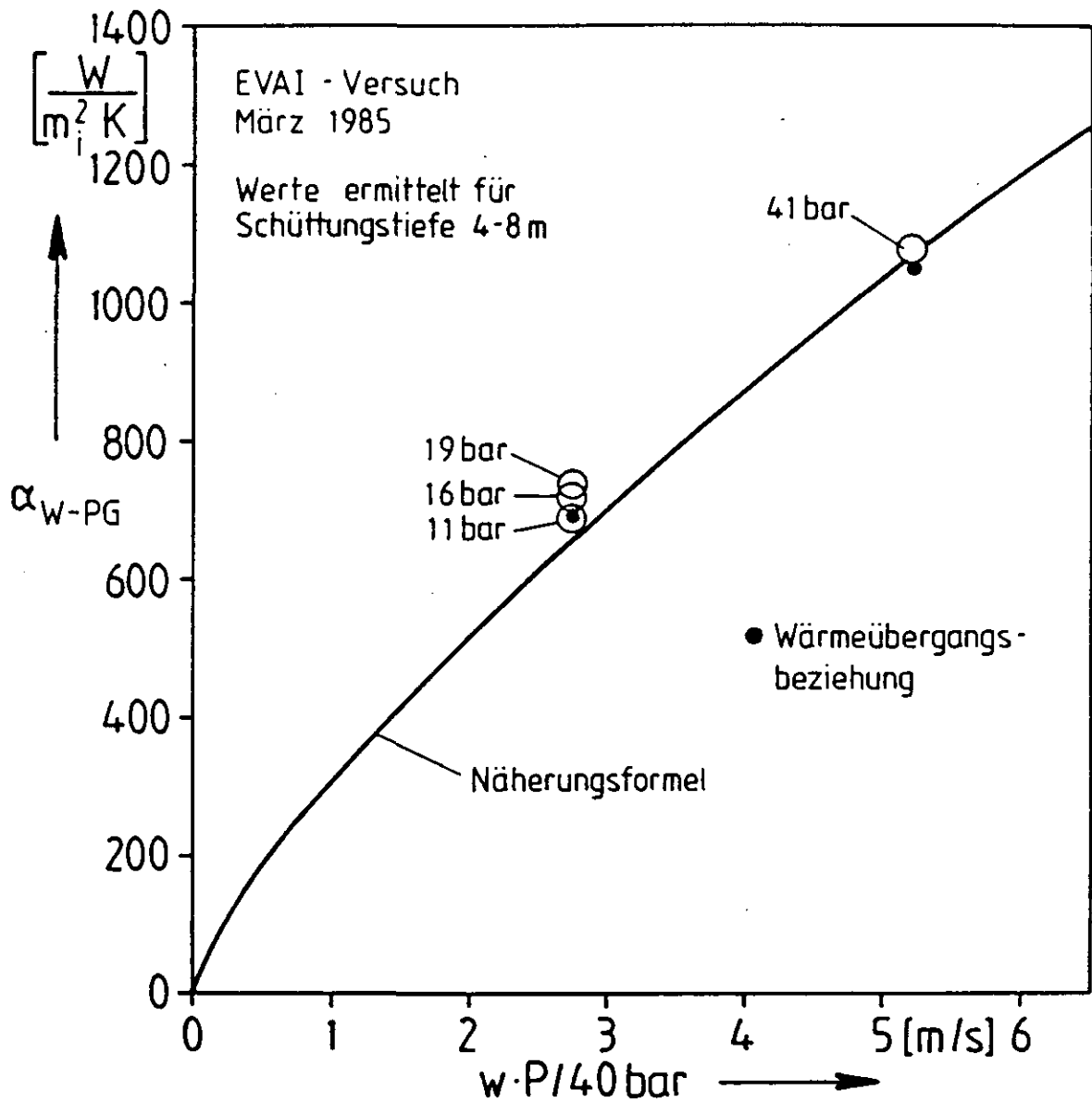


Abb.18: Wärmeübergangskoeffizienten Spaltrohrwand -
Prozeßgas bei Variation des Prozeßgasdruckes

Literatur

- /1/ H. Fedders, E. Riensche
Variationsmöglichkeiten des Methan-Reformierungsprozesses zur
Synthesegasdarstellung für die Synthese von Alkoholen
Jül-Spez-320, KFA Jülich GmbH, 1985
- /2/ E. Riensche, H. Fedders, P. Cremer
Katalysatorwechsel und EVA I-Versuch mit 3-gängig gewendelter
innerer Produktgasrückführung
KFA-IRB IB-11-84, Interner Bericht, 1984
- /3/ Projektleitung Nukleare Fernenergie
Zusammenfassender Bericht zum Projekt NFE
Jül-Spez-303, KFA Jülich GmbH, 1985